

아민과 카르복실산이 함유된 수계용액의 구리 배선 공정의 세정특성

고천광 · 이원규^{*,†}

(재)강원지역사업평가단

24341 강원도 춘천시 강원대학길 1

*강원대학교 화공·생물공학부

24341 강원도 춘천시 강원대학길 1

(2021년 4월 9일 접수, 2021년 5월 17일 수정본 접수, 2021년 5월 25일 채택)

Cleaning Behavior of Aqueous Solution Containing Amine or Carboxylic Acid in Cu-interconnection Process

Cheonkwang Ko and Won Gyu Lee^{*,†}

Gangwon Institute for Regional Program Evaluation, 1, Kangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon, 24341, Korea

*Division of Chemical Engineering and Bioengineering, Kangwon National University,

1, Kangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon, 24341, Korea

(Received 9 April 2021; Received in revised form 17 May 2021; Accepted 25 May 2021)

요 약

반도체 공정에서 구리 배선 공정의 도입에 따라 플라즈마 식각에 의해 배선의 형성과정에서 구리 산화물, 불화물 및 불화탄소 등을 포함한 복합 잔류물을 형성하게 된다. 본 연구에서는 아민기(-NH₂)와 카르복실기(-COOH)를 갖는 성분으로 세정액을 제조하여 구리 배선 공정에서의 식각 잔류물 제거 특성을 분석하였다. 아민기를 포함한 세정액은 질소에 치환된 성분 및 탄소결합의 길이에 따라 세정효과에 차이를 보이며, 세정액의 pH가 증가함에 따라 구리 산화물의 식각 속도가 증가하는 경향성을 보였다. 아민기의 활성은 염기성 영역에서, 카르복실기의 활성은 산성 영역에서 이루어지며, 각각의 영역에서 구리 또는 구리 산화물과의 complex 형성을 통하여 세정공정이 진행되었다.

Abstract – With the copper interconnection in the semiconductor process, complex residues including copper oxide, fluoride, and polymeric fluorocarbon are formed by plasma etching. In this study, a cleaning solution was prepared with a component having an amine group (-NH₂) and a carboxyl group (-COOH), and the characteristics of removing post-etch residues in the copper wiring process were analyzed. In the cleaning solution containing an amine group, the length of the component substituted with nitrogen and the length of the carbon chain influenced the cleaning effect, and the etching rate of copper oxide increased as the pH of the cleaning solution increased. The activity of the amine group is in the basic region, and the activity of the carboxyl group is in the acidic region, and the cleaning process proceeds through complex formation with copper or copper oxide in each region.

Key words: Amine, Carboxylic acid, Copper interconnection, Post etch residue, Cleaning solution

1. 서 론

반도체 소자의 집적도가 증가함에 따라 높은 전류 밀도 및 빠른 응답속도에 대응하기 위해 저저항의 Cu/low-k dielectric 물질을 사용한 다층 배선 구조의 도입이 불가피하게 되었다. 구리(Cu)는 알루미늄(Al)보다 비저항이 약 40% 낮아(1.67 vs 2.66 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), 금속과

층간 절연막에 의해 발생하는 신호 지연(RC delay)을 감소시키는 데 효과적이다. 또한 용점이 높고 확산계수 및 확산 활성화 에너지가 높아서 우수한 electro/stress migration 내성을 가져 소자의 신뢰성 측면에서 우수하다[1,2].

Cu/low-k dielectric 배선 공정에서 구리 식각은 구리가 휘발성의 할로젠 금속(metal halides) 물질을 생성하지 못해 일반적인 식각을 통한 배선 공정을 수행하기 어렵다. 따라서, 구리 기반의 배선을 형성하기 위해 일반적으로 상감(damascene) 공정을 이용한다[3]. 일반적으로 층간 절연막을 이루는 low-k dielectric의 미세구조 형성을 위해 불소카본(예, CF₄, C₄F₈, CHF₃ etc.) 가스에 아르곤(Ar), 질소(N₂) 또는 산소(O₂)와 혼합하여, 플라즈마 상태에서 비등방성 식각

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wglee@kangwon.ac.kr

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.

을 통해 금속 배선을 형성할 패턴을 먼저 만든다. 이런 플라즈마 식각 과정에서 층간 절연막 및 배선 금속의 물질과 상호작용으로 인하여, via와 trench 표면 및 측벽에, 그리고 구리층 위에 복잡한 구성을 하는 식각 잔류물(PER, post-etch residues)을 남기게 된다.

식각 잔류물은 고분자성의 유기물, 구리 산화물 또는 구리 불화물과 같은 무기물, 층간 절연막으로부터 Si가 함유된 물질로 구성된다[4]. 이들 식각 잔류물은 구리 배선 층의 부식의 원인으로 작용하며, 비아(via) 저항을 증가시키거나 심하면 단락에 이르게 하며, 배선 층간 절연막의 변화로 소자의 전기적 특성 열화를 일으키는 원인이 된다. 따라서 식각 잔류물 제거는 식각공정 다음 단계로 진행하며, 잔류물이 없는 표면을 형성하는 세정공정이 매우 중요하다. 일반적으로 습식 세정공정을 통해 식각 잔류물을 제거하게 된다. 복잡한 구성을 나타내는 식각 잔류물 제거를 위해 다양한 종류의 첨가제들이 있다. 특히 hydrochloric peroxide mixture (HPM, HCl + H₂O₂ + H₂O)가 제거하기 힘든 중금속오염물 세정능력 향상을 위해 DFH (dilute hydrofluoric acid, HF + H₂O)에 과산화수소를 혼합하여 fluorine peroxide mixture (FPM)를 사용한다[5-7]. 습식세정제로 반수계(SAF, semi aqueous fluoride) 용액이 제안되었으며, 반수계 세정액은 물, 유기용매, 불화물과 부식방지제로 구성된다[8]. 이러한 세정제는 식각 잔류물을 효과적으로 제거하나, low-k dielectric 물질의 구조적 변화, 배선의 최소선폭(CD, critical dimension) 감소, 금속층의 부식 및 층간 절연막의 유전상수에 영향을 주게 된다.

구리 부식, 회로선폭 감소 억제 및 low-k dielectric 물질의 열화(식각 및 유전상수 증가 등)를 억제하고 구리 식각 잔류물을 효과적으로 제거할 수 있는 세정액과 세정방법의 개발과 도입이 필요하다. 이에 따라서 세정액 성분들이 다양한 종류의 low-k dielectric 물질과의 적합성, 구리 배선 공정과의 적합성을 고려한 세정영향성 평가가 요구된다.

본 연구는 세정액 재료로 아민기와 카르복실기를 갖는 다양한 성분들을 채택하였으며, 각각의 성분들이 갖는 식각 잔류물 제거 특성의 평가를 위해 구리 산화물과 구리의 식각 속도를 구리이온의 용해도 측정을 통하여 분석하였다. 아민기와 카르복실기를 갖는 성분을 포함한 Cu BEOL 공정에서 식각 잔류물 제거를 위한 세정액 제조공정의 기초 자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험

본 연구는 Cu/low-k 기반의 반도체 BEOL 공정에서 식각을 통해 damascene 구조를 갖는 금속 배선구조 형성 시 발생하는 식각 잔류물 제거를 위한 아민과 카르복실산이 함유된 세정액 성분의 특성에 대해 실험하였다. 아민계 소재는 mono-ethanol amine (MEA), di-ethanol amine (DEA), tri-ethanol amine (TEA), ethylene diamine (EDA), methyl amine (MA), ethyl amine (EA), propyl amine (PA)였으며, 카복실계 소재는 formic acid (FA), acetic acid (AA), propionic acid (PAC), oxalic acid (OA), malonic acid (MAC), succinic acid (SA), lactic acid (LA), tartaric acid (TA), citric acid (CA)를 사용하였다.

식각 잔류물 제거를 위한 세정액은 기본적으로 유기물을 제거하기 위한 성분, 금속 불순물 제거를 위한 성분, 금속 표면의 부식을 억제하기 위한 성분, 세정액의 pH를 조절하는 성분 및 초순수로 구성된다. 식각 잔류물 제거 특성 및 Cu/low-k 기반의 공정 재료와의

적합성 평가를 위해 단일성분은 10 wt%로 제조하였으며, HClO₄와 KOH를 이용하여 pH를 2에서 12로 제조하였다.

구리 식각속도를 측정하기 위해 500 nm 두께로 구리가 전해도금된 웨이퍼를 한국 내 반도체소재 제조회사에서 공급받아 사용했으며, 구리 산화물 식각속도는 구리 웨이퍼를 300 °C에서 10분간 열산화물을 통해 200 nm 두께로 성장된 구리 산화물 웨이퍼를 준비하였다. 식각 잔류물 제거 후 구리 표면의 산화상태 평가를 위해 500 nm의 구리 웨이퍼를 과산화수소에 10 분간 담지하여 구리 산화물을 성장시켰다. 과산화수소에 산화된 구리 웨이퍼에서 구리 산화물 표면의 산화상태는 본 연구팀이 발표한 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, Sigma Probe, ThermoVG) 분석을 통하여 CuO (933.4 eV)와 Cu(OH)₂(935.5 eV)의 피크로부터 구리 산화물이 성장되었음을 확인하였다[8]. 각각의 웨이퍼는 1 cm²의 크기로 시료로 준비하였으며, 세정액에 의한 식각 잔류물 제거 특성 평가를 위한 세정 전처리 과정으로 표면의 유기물을 아세톤으로 제거하였으며, 초순수로 표면에 남아있는 아세톤을 행군 후에 건조하여 사용하였다.

식각속도 측정을 위해 구리 산화물과 구리 웨이퍼를 25 °C로 유지된 세정액에 10분간 용해하였으며, Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP, OPTIMA 7300 DV, Perkinelmer)로 구리이온의 용해도를 분석하여, 구리 산화물과 구리의 식각속도를 계산하였다[9]. 또한, 구리 산화물 선택도는 구리 산화물의 식각속도를 구리의 식각속도로 나뉘 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 아민계 세정용액의 구리 식각 잔류물에 대한 세정효과

Cu/low-k 기반의 반도체 BEOL 공정용 세정액에 사용되는 성분 중 아민기에 의한 식각 잔류물 제거 특성을 조사하기 위해, 구리 산화물과 구리에 대한 식각속도를 측정하였다. 아민기를 함유하는 각각의 단일성분은 10 wt%로 제조하였으며, HClO₄와 KOH를 이용하여 pH를 2에서 12까지 조절하였다. 각각의 용액 10 ml를 25 °C로 유지하고 구리 산화물을 1분간 담지하였다.

아민기 함유 성분은 구리이온과 complex 형성을 통해 구리 산화물을 제거하게 된다[10-12]. Fig. 1에 아민기를 함유한 용액의 pH

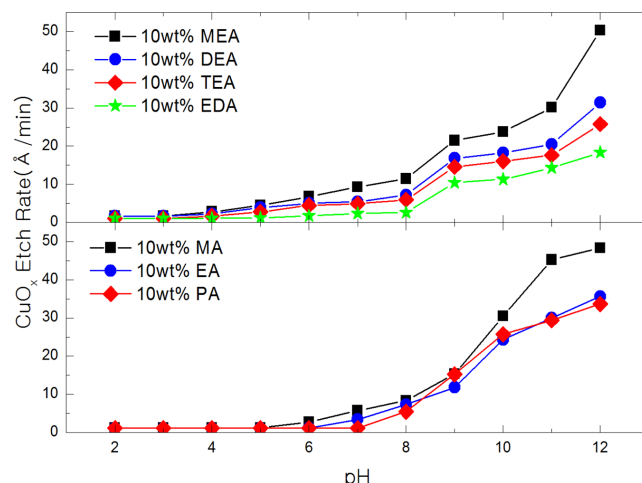


Fig. 1. Etch rate of copper oxide as a function of pH in 10 wt% amine containing solutions at 25 °C for 1 min.

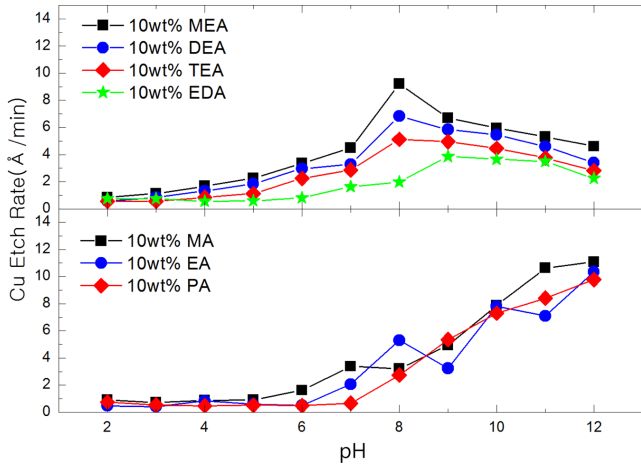


Fig. 2. Etch rate of copper as a function of pH in 10 wt% amine containing solutions at 25 °C for 10 min.

에 따른 구리 산화물과 구리의 식각속도를 나타낸다. 10 wt% 아민기 함유 용액의 pH 조절을 위해 사용된 HClO_4 와 KOH 는 구리 산화물 식각속도가 0.1 Å/min 이하로서, 본 연구에서 사용된 아민계 소재들과 비교하면 구리 산화물에 대한 식각속도보다 훨씬 낮아서 식각 세정 평가에 영향을 거의 미치지 않는다[12]. 10 wt%의 MEA, DEA, TEA 용액은 pH 12에서 50, 31, 25 Å/min의 식각속도를 나타내고 있으며, 10 wt%의 MA, EA, PA 용액은 pH 12에서 48, 35, 33 Å/min을 나타내었다. pH가 증가함에 따라 아민기를 함유한 용액은 구리 산화물에 대한 식각속도가 증가한다.

Fig. 2에 10 wt% 아민기를 함유한 용액의 pH에 변화에 따른 구리의 식각속도 측정 결과를 나타내었다. 구리 산화물의 선택도는 구리 산화물의 식각속도와 구리의 식각속도의 비로 계산하였다. 선택도를 구하는 것은 식각 잔류물인 구리 산화물은 제거 대상이지만 배선을 이루는 구리는 식각되지 않아야 하기 때문이다. 즉, 세정액 성분은 구리 산화물에 대한 식각속도는 높아야 하며, 구리의 식각속도는 낮고 선택도가 높아야 한다. 10 wt% MEA, DEA, TEA 용액은 pH 12에서 구리의 식각속도는 4.6, 3.4, 2.8 Å/min을 나타내었으며, 선택도는 10.9, 9.2, 9.1로 측정되었다. 10 wt% MA, EA, PA 용액은 pH 12에서 구리의 식각속도가 11.1, 10.3, 9.8 Å/min을 나타내었으며, 선택도는 4.4, 3.4, 3.4의 결과를 얻었다. 구리의 식각속도에 있어서 10 wt% MEA 용액은 pH 8에서 9.2 Å/min, DEA 용액은 6.8 Å/min, TEA 용액은 5.1 Å/min의 결과를 보였으며, 이때 구리 산화물의 선택도가 가장 낮게 나타났다.

10 wt%의 아민기를 함유한 용액의 농도에 따른 구리 산화물의 식각속도를 조사하였다. 세정액 제조에 있어서 세정성분의 함유량을 wt% 단위를 사용하는 것이 일반적이다. Fig. 3에 아민기를 함유한 용액의 농도에 따른 구리 산화물의 식각속도를 나타내었다. Fig. 3의 (a)와 (c)는 pH 9.5를 유지하고 (b)와 (d)는 pH 11.5로 조절된 조건에서 각 성분의 농도를 변화시켜며 CuO 의 식각속도를 측정하였다. 10 wt%의 용액의 pH 조절 전의 pH를 선택하였다. 10 wt%의 TEA 용액은 pH 11.5를 나타내고 있으며, 10 wt% PA 용액은 pH 9.5를 나타낸다. 10 wt%의 MEA, DEA, TEA 용액은 1.637 mol, 0.951 mol, 0.670 mol이었다. 용액의 몰농도가 증가함에 따라 구리 산화물의 식각속도가 증가하고 있으며, MEA와 DEA를 pH 11.5에서 1.637

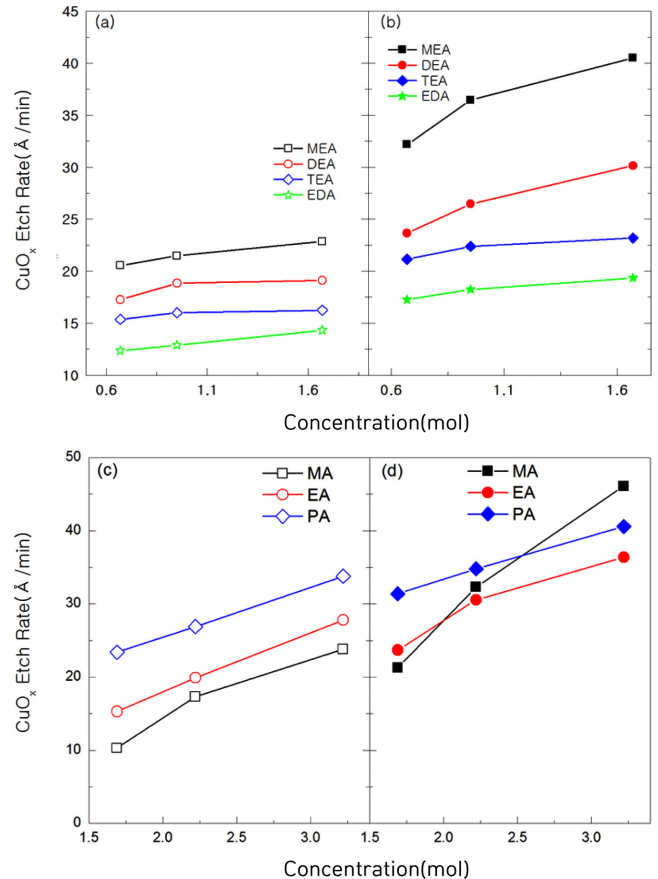


Fig. 3. (a) and (b) showing etch rate of copper oxide and (c) and (d) showing etch rate of copper as a function of concentration in several amine containing solutions. (a) and (c) having pH 9.5, (b) and (d) having pH 11.5.

M로 제조한 용액의 구리 산화물의 식각속도는 약 10 Å/min을 보였다. DEA의 농도 증가에 따라 구리 산화물의 식각속도는 10 Å/min 정도의 차이를 보인다.

아민기의 질소에 에탄올기로 치환된 용액은 구리 산화물의 식각속도에 있어서 에탄올기의 수가 늘어날수록 감소하는 경향을 보인다. 각 농도별 MA, EA, PA를 비교하였을 때, pH 11.5에서 농도 변화에 따라 MA의 구리 산화물에 대한 식각속도는 큰 차이를 보였다. 3 mol로 제조된 MA 용액은 46 Å/min의 식각속도를 보여 EA와 PA의 식각속도보다 높으나, 1.5 mol로 제조된 MA 용액은 22 Å/min의 식각속도를 보이며 EA와 PA보다 낮았다. MA 용액은 pH 11.5에서 구리 산화물의 제거에 있어서 농도의 영향을 받는 것을 알 수 있다. pH가 9.5에서 탄소수의 증가에 따라 구리 산화물의 식각속도가 감소하는 경향을 보여준다. PA는 탄소수에 따른 영향이 없었다.

1.6 mol과 pH 9.5에서 EDA와 EA 용액의 구리 산화물 식각속도는 15 Å/min으로 유사하게 나타나며, pH 11.5에서 EDA와 EA는 18 Å/min의 식각속도를 보인다. 아민기의 개수에 따라 구리 산화물의 식각속도는 큰 변화를 보이지 않았다. 아민기의 질소에 치환된 성분 및 탄소체인의 길이에 따라 영향을 받으며, pH에 따라 구리 산화물의 식각속도에서 변화가 있었다.

Fig. 4는 10 wt%의 MEA 용액을 이용하여 pH의 변화에 따른 UV/Vis spectroscopy 결과이다. UV/Vis 분석에서 피크의 세기는 pH가

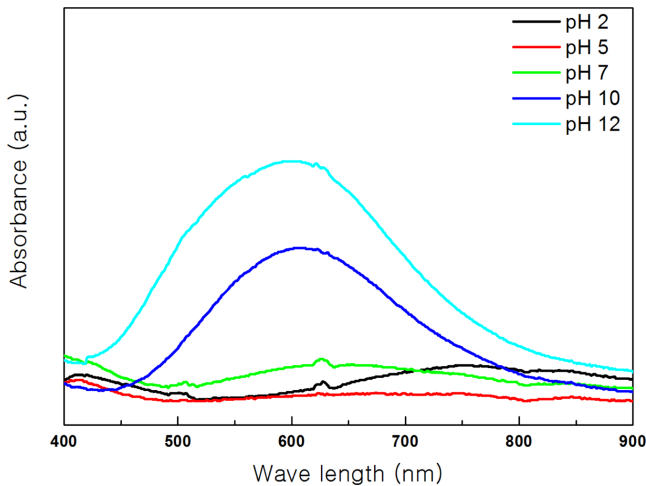


Fig. 4. UV/Vis spectra for dissolution of copper oxide layer in 10 wt% mono-ethanol amine solution at pH 2, 5, 7, 10 and 12.

증가함에 따라 증가하였다. MEA 용액이 pH에 따라 CuMEA^{2+} 의 형태로 complex를 형성하는 것을 알 수 있다[13,14]. 구리 산화물 식각속도가 pH가 증가함에 따라 증가하는 것과 같은 경향성을 갖는다. 여기서 최대 흡수 피크의 파장이 600 nm 근처로 거의 동일함을 보여준다.

3-2. 카르복실산계 세정용액의 구리 식각잔류물에 대한 세정효과 BEOL 공정용 세정액으로 사용되는 성분 중 구리 산화물과의

complex를 형성하는 카르복실산의 구리 산화물에 대한 식각속도를 조사하였다. 카르복실기는 구리이온과 효과적으로 complex를 형성하는 것으로 보고되어 있다[15-17]. 카르복실기를 함유한 용액을 10 wt%로 제조하였으며, HClO_4 와 KOH 를 이용하여 pH를 2에서 12까지 조절하였다. 카르복실산 성분 중 succinic acid (SA)는 5 wt%로 제조하여 pH를 2에서 12까지 조절하였다. 각각의 용액 10 ml를 25 °C로 유지하고 구리 박막의 열산화를 통해 200 nm로 구리 산화막이 형성된 웨이퍼를 1분간 담지하였다.

Fig. 5에 10 wt% 카르복실산 함유 용액의 pH에 따른 구리 산화물의 식각속도를 나타내었다. 10 wt%의 AA, LA, CA는 pH 2에서 구리 산화물의 식각속도가 42.5, 45, 40.8 Å/min을 나타내었으며, pH가 증가하면서 구리 산화물의 식각속도가 감소하고 있다. 모노 카르복실산 성분으로 10 wt%의 FA, AA, PAC는 각각 2.17 mol, 1.66 mol, 1.35 mol을 나타내며, pH 2에서 각각 27.7, 42.5, 12.1 Å/min의 식각속도를 나타내고 있다. 2.17 mol의 FA는 AA보다 구리 산화물의 식각속도가 낮고, PAC보다 식각속도가 높아, 몰농도가 식각 잔류물 제거에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다. 다이카르복실 성분으로 10 wt%의 OA, MAC는 1.11 mol, 0.96 mol을 나타내며, pH 2에서 32.1, 15.8 Å/min의 식각속도를 보여 탄소길이가 짧은 것이 구리 산화물 제거에 유리하다 할 수 있다. 그러나 pH 2에서 10 wt% MAC와 5 wt% SA는 각각 0.96 mol과 0.42 mol을 나타내며, 앞선 모노카르복실과 같이 탄소길이가 식각잔류물의 제거에 의미있는 효과가 없다는 것을 확인하였다.

카르복실기와 에탄올기를 갖고 있는 LA와 TA에 대한 식각속도와 3개의 카르복실기를 갖고 있는 CA의 구리 산화물에 대한 식각속도를

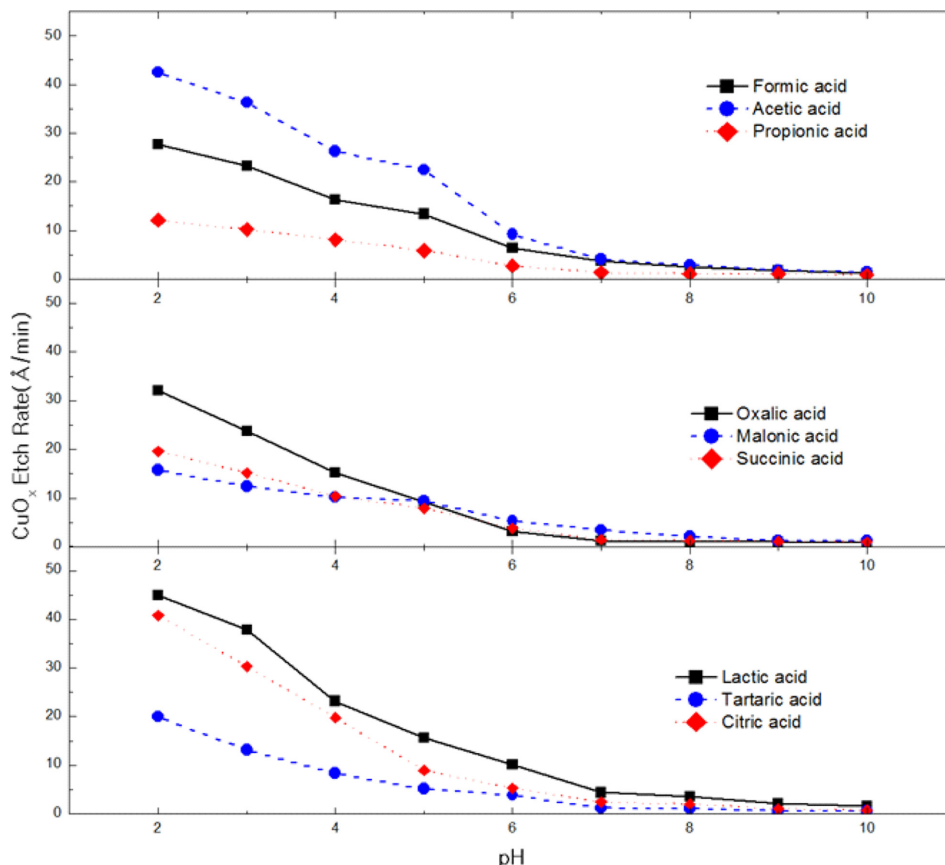


Fig. 5. Etch rate of copper oxide as a function of pH in several 10 wt% carboxylic acid containing solutions at 25 °C for 1 min.

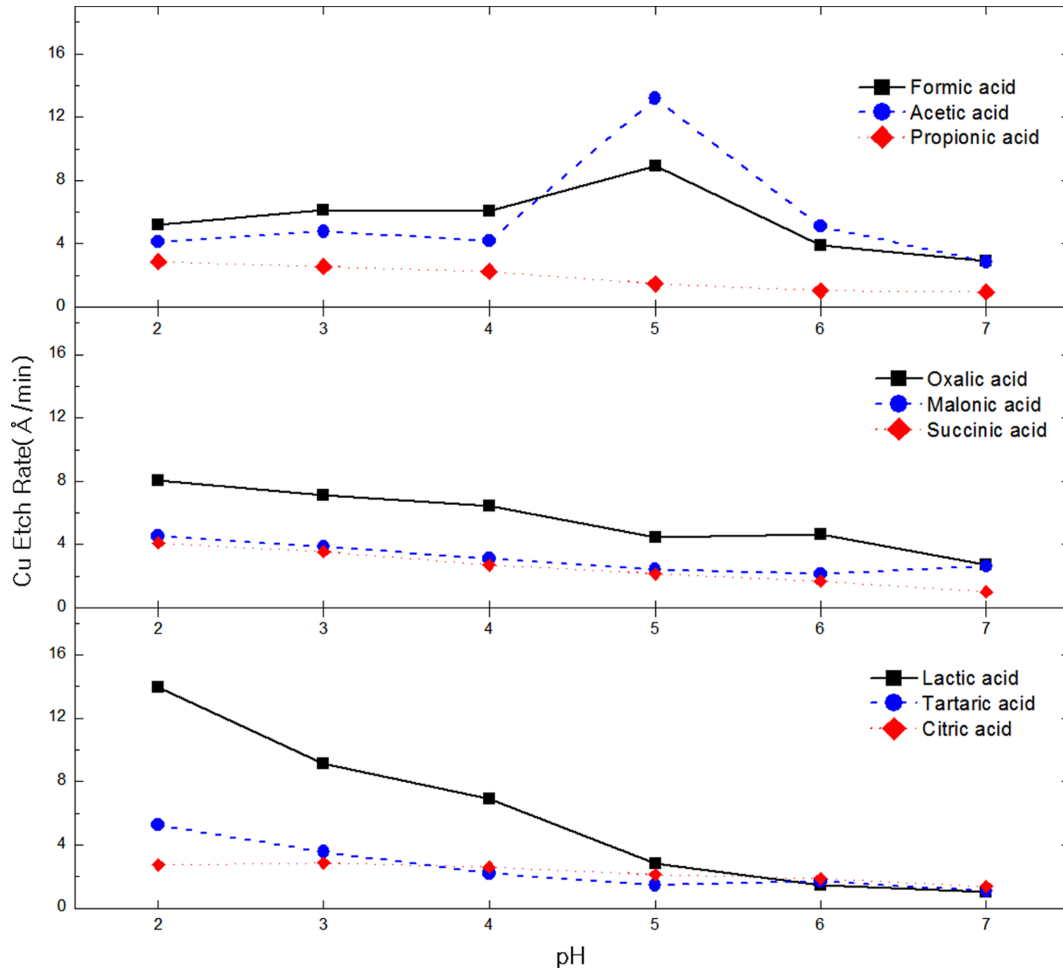


Fig. 6. Etch rate of copper as a function of pH in several 10 wt% carboxylic acid containing solutions at 25 °C for 1 min.

측정에서 카르복실산의 구리 산화물에 대한 식각속도는 pH 5까지 10 Å/min를 보이며, 중성 및 염기성 영역에서는 구리 산화물에 대한 제거력이 거의 없음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 구리에 대한 식각속도를 측정한 결과를 나타내었다. 10 wt%의 FA는 pH 2에서 pH 5까지 구리의 식각속도가 5.22에서 8.91 Å/min으로 증가하고 있으며, pH 5에서 AA의 구리 식각속도는 13.2 Å/min의 결과를 나타내고 있다. pH 2에서 4의 영역에서 탄소 길이가 길어짐에 따라 구리의 식각속도는 감소하는 경향을 보였다. 다이카르복실산 성분인 OA와 MAC의 경우에 탄소길이가 길어짐에 따라 구리의 식각속도는 감소하였다. 10 wt%의 LA는 pH 2에서 13.9 Å/min을 나타내고 있으며, 카르복실산 성분 중 가장 높은 식각속도를 보였다. 카르복실기의 경우 pH가 증가함에 따라 구리에 대한 식각속도는 감소하는 경향을 나타내었다. OA와 TA는 pH 3에서 8 Å/min을 pH 2에서 5.2 Å/min의 식각속도를 보였으며, CA는 pH 3에서 2.8 Å/min의 식각속도를 보여 PAC와 함께 구리의 식각에 대해 가장 안정적임을 알 수 있었다. 선택도는 구리 산화물의 식각속도가 비교적 높은 CA와 AA가 pH 2에서 14.9와 10.3의 결과를 나타내었다. 구리 산화물의 식각속도가 가장 높았던 LA는 구리의 식각속도가 높아 3.2의 선택도를 보였다.

아민기와 카르복실기를 동시에 갖는 glycine에 대한 식각 잔류물의 제거 특성을 평가하여 구리이온과 complex를 형성하는 아민기와

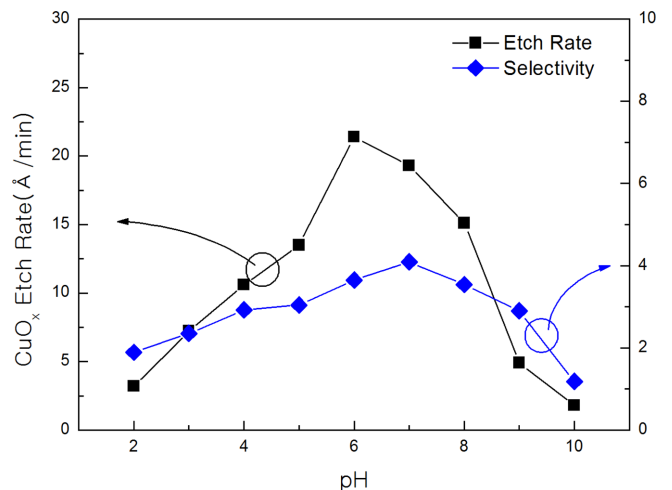


Fig. 7. Etch rate and selectivity of copper oxide as a function of pH in 10 wt% glycine containing solution at 25 °C for 1 min.

카르복실기의 특성을 파악하고자 하였다. Fig. 7에 10 wt% glycine의 구리 산화물의 식각속도와 선택도를 나타내었다. KOH와 HClO₄를 이용하여 pH를 2에서 10까지 조절하였다. Glycine의 구리 산화물에 대한 식각속도는 pH 6에서 21.4 Å/min을 나타내었으며, pH 7에서

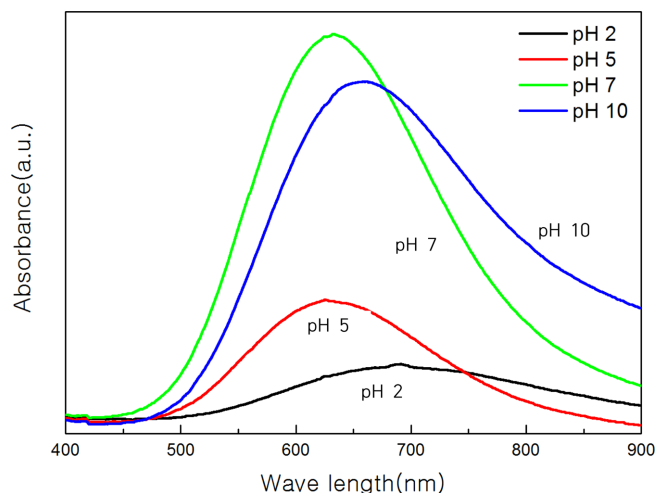


Fig. 8. UV/Vis spectra of copper oxides in 10 wt% glycine solution at pH 2, 5, 7 and 10.

19.3 Å/min의 결과를 보인다. 아민기와 카르복실기를 동시에 갖고 있어 산성 영역과 염기성 영역에서 식각속도가 높을 것으로 예상하였으나, 중성인 pH 6에서 8인 영역에서 구리 산화물의 식각속도가 높은 결과를 얻었다. 구리에 대한 식각속도 역시 중성인 영역에서 4.26 Å/min에서 5.86 Å/min의 결과를 얻었으며, pH 6에서 가장 높은 식각속도를 보이는 것을 확인하였다. 구리 산화물의 선택도에 있어서, pH 7일 때 4로 가장 높았으며, 구리 산화물의 식각속도와 선택도가 좋지 않은 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 glycine의 UV/Vis 결과이다. 구연산과 MEA를 혼합한 용액에 따른 구리 산화물의 용해 특성에 대한 보고[13]에 따르면 용액내의 구연산의 카르복실기가 산성 조건에서 구리 산화물의 용해를 촉진시키고, 높은 pH 영역에서는 MEA 성분의 아민기가 구리 산화물을 용해를 촉진시키는 역할을 한다는 것이다. Glycine은 아민기와 카르복실기를 함유하고 있으며, pH에 따라 ${}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, ${}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 의 형태로 구리이온과 complex를 형성하게 된다[18]. 구리이온과의 complex는 성분의 기본적인 성질에 따라 영향을 받는 것을 알 수 있다. 아민기의 활성은 염기성 영역에서 카르복실기의 활성은 산성 영역에서 이루어지나 pH7 이상의 영역에서 아민기에 따른 구리 산화물 용해특성이 크게 작용한다. 따라서 glycine과 같이 아민과 카복실기가 같이 있는 경우 pH가 높은 조건에서 세정공정을 진행하는 것이 유리함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 반도체 소자 제조공정에서 구리배선구조 형성 시 발생하는 식각 잔류물 제거를 위한 아민과 카르복실산이 함유된 세정액을 제조하였다. 식각 잔류물 제거를 위한 세정액은 기본적으로 유기물을 제거하기 위한 성분, 금속 불순물 제거를 위한 성분, 금속 표면의 부식을 억제하기 위한 성분, 세정액의 pH를 조절하는 성분 및 초순수로 구성된다. 식각 잔류물 제거 특성 평가를 위해 단일성분 아민 함유 소재로 10 wt% 수용액을 제조하고, HClO_4 와 KOH 를 이용하여 pH를 2에서 12로 조절하였다. 분석 결과 아민 함유 성분은 구리이온과 complex 형성을 통해 구리 산화물을 제거하며, pH가

증가함에 따라 구리 산화물과 구리의 식각속도가 증가함을 보였다. 가장 큰 식각속도는 pH 12에서 보였다. 아민기의 활성은 염기성 영역에서 카르복실기의 활성은 산성 영역에서 이루어져 구리 또는 구리 산화물과 complex를 형성하여 식각속도를 나타내는 것을 확인하였다. 카르복실기 함유 세정액에서는 낮은 pH 영역에서 구리 산화물의 식각속도가 최대를 나타냈으며 pH 증가에 따른 식각속도가 감소하는 특성을 보이나, 구리의 경우는 pH 증가에 따른 감소 폭이 상대적으로 낮음을 보였다.

References

1. Ryan, J. G., Geffken, R. M., Poulin, N. R. and Paraszcak, J. R., "The Evolution of Interconnection Technology at IBM," *IBM J. Res. Dev.*, **39**(4), 371-381(1995).
2. Murarka, S. P. and Hymes, S. W., "Copper Metallization for ULSI and Beyond," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **20**(2), 87-124(1995).
3. Andricacos, P. C., Uzoh, C., Dukovic, J. O., Horkans, J. and Deligianni, H., "Damascene Copper Electroplating for Chip Interconnections," *IBM J. Res. Dev.*, **42**(5), 567-574(1998).
4. Wang, Y., "Understanding of Via-Etch-Induced Polymer Formation and Its Removal," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), 1522-1528(1997).
5. Judge, J. S., "A Study of the Dissolution of SiO_2 in Acidic Fluoride Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1772-1775(1971).
6. Imura, T., Mogi, K., Hiraki, A., Nakashima, S. and Mitsuishi, A., "Hydrogenated Crystalline Silicon Fabricated at Low-substrate Temperatures by Reactive Sputtering in He-H_2 Atmosphere," *Solid State Comm.*, **40**(2), 161-164(1981).
7. Trucks, G. W., Raghavachari, K., Higashi, G. S. and Chabal, Y. J., "Mechanism of HF Etching of Silicon Surfaces: A Theoretical Understanding of Hydrogen Passivation," *J. Phys. Rev. Lett.*, **65**(4), 504-507(1990).
8. Ko, C. K. and Lee, W. G., "Characteristics of Semi-Aqueous Cleaning Solution with Carboxylic Acid for the Removal of Copper Oxides Residues," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(4), 548-554(2016).
9. Roberge, P. R., "Handbook of Corrosion Engineering," 1st ed., 500-502, McGraw-Hill, NY, USA(2000).
10. 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).
11. Aksu, S. and Doyle, F. M., "Electrochemistry of Copper in Aqueous Ethylenediamine Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(7), B340-B347(2002).
12. Sircar, S. C. and Wiles, D. R., "Kinetics of the Dissolution of Copper in Aqueous Solutions of Aliphatic Amines," *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 164-167(1960).
13. 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).
14. Macdougall, J., Reid, C. and McGhee, L., "Implications of the Selectiveness of Cu Chelators on Cu_0 , Cu(I)O and Cu(II)O Powders," *Solid State Phenomena*, **134**, 329-332(2008).
15. 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).
16. Gorantla, V. R. K., Goia, D., Matijevic, E. and Babu, S. V., "Amino Acids as Complexing Agents in Chemical-Mechanical Planarization of Copper," *Chem. Mater.*, **17**(8), 2076-2080(2005).
17. Hernandez, J., Wrschka, P. and Oehrlein, G. S., "Surface Chemistry Studies of Copper Chemical Mechanical Planarization," *J. Electrochem. Soc.*, **148**(7), B389-G397(2001).
18. Carter, M. K., Small, R., Cernat, M. and Hansen, B., "Effects of Amine Fluoride Cleaning Chemistry on Metallic Aluminum Integrated Circuit Films : I. Experimental Measurements and Chemical Modeling," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(2), B52-B59(2003).