



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](#)

공학석사학위논문

**Effects of complexing agents on Co oxidation-dissolution in  
cleaning process for advanced memory devices**

메모리 반도체 세정 공정을 위한 코발트 산화 및 용해에  
미치는 착화제의 영향 분석

2019년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

권 오 성

## 초 록

---

현대 반도체 공정의 고도화와 미세화 추세에 따라 기존에 사용하던 텅스텐 컨택 (contact) 에서의 저항 문제가 대두되었다. 이 문제를 해결하기 위해 코발트를 새로운 컨택 물질로 사용하는 연구들이 제시되었고, 균일한 코발트 컨택 형성을 위해 연마 및 세정 공정의 중요성이 높아졌다. 본 연구에서는 연마 후 세정 공정에서의 코발트의 산화 특성과 세정 공정의 구성 요소인 착화제 (complexing agent) 의 효과를 분석하고자 하였다. 전기화학 및 X선 회절 분광법을 활용하여 각 착화제 조건에서 코발트의 산화 경향을 확인한 결과, 코발트(II), 코발트(II, III) 및 코발트(III) 산화물이 형성되는 영역에서 산화 경향의 차이를 보였다. 글라이신과 EDTA가 존재할 경우  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>가 형성되며 CoOOH로 추가 산화되었고, 시트르산 조건에서는  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> 형태가 형성되어 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 산화되었다. 이와 같은 산화 경향과 착화제의 존재 유무의 차이가 세정 공정에서 코발트의 용해 속도와 메커니즘에 주는 차이를 분석하기 위해 코발트 산화막과 용해도 분석을 진행하였다. 코발트의 용해가 산화와 착화합물 형성을 통한 용해의 두 단계로 구성됨을 감안하여 산화제를 이용해 표면 산화 단계의 속도 제한을 제거한 실험을 병행하였다. 분석 결과 글라이신이 산화제가 없을 때 코발트 표면을 가장 빠르게 용해시켰고 EDTA와 시트르산이 뒤를 이었다. 산화제가 존재한 경우 EDTA가 가장 빠른 용해 속도를 보였다. 글라이신은 모든 착화제 중에서 가장 두꺼운 산화막을 형성하였고, EDTA의 경우 이미 산화된 표면을 제거하는 착화합물 형성에서 가장 뛰어난 성능을 보였다. 하지만 시트르산의 경우 착화합물 형성 능력이 매우 떨어져 표면이 코발트(III) 산화물로 손상되는 경향을 나타내었다.

이처럼 코발트의 전반적인 용해 속도는 코발트 산화물 형성 속도와 착화합물 형성을 통한 산화물 제거 속도에 비례하였고, 글라이신은 빠른 산화물 형성을 통해, EDTA는 빠른 착화합물 형성을 통해 표면을 빠르게 용해시키는 성능을 보였으나 시트르산은 이 성능이 부족해 오히려 표면을 손상시키는 결과를 확인하였다.

주요어: 코발트, CMP 후 세정 공정, 착화제, 표면 산화 경향, 착화합물 형성 능력, 용해 속도

학번: 2017-24444

# 목 차

---

---

초록.....	i
<b>LIST OF TABLES.....</b>	<b>v</b>
<b>LIST OF FIGURES .....</b>	<b>vi</b>
<b>제 1 장. 서론.....</b>	<b>1</b>
1.1. 반도체 공정 물질로서의 코발트.....	1
1.2. 코발트의 특성 및 세정 공정 과정에서 표면 분석의 필요성.....	4
1.3. 연마 후 세정 공정.....	5
1.3.1. 연마 후 세정 공정의 필요성.....	5
1.3.2. 연마 후 세정 공정 방법.....	5
1.3.3. 연마 후 세정 용액의 구성 요소.....	6
1.4. 코발트 표면 산화 특성.....	11
1.4.1. 코발트 산화 형태 및 결정 구조.....	11
1.4.2. 전기화학적 코발트 산화 형태.....	11
1.5. 연구 목표.....	18
<b>제 2 장. 실험.....</b>	<b>20</b>
2.1. 착화제 용액 조성.....	20
2.2. 전기화학적 분석.....	20
2.3. 코발트 표면 물성 분석.....	23
2.4. 코발트 표면 용해 경향 분석.....	23
2.5. 코발트(II) 및 코발트(II, III) 산화물 용해 경향 분석.....	23
2.6. 코발트 화학적 조성 분석.....	24

<b>제 3 장. 결과 및 토론 .....</b>	<b>25</b>
3.1. 코발트 전기화학적 산화 경향 분석 .....	25
3.2. 착화제에 따른 산화 경향 분석 .....	28
3.3. 착화제에 따른 코발트 산화 경로 분석 .....	31
3.4. 착화제에 따른 코발트 용해 경향 분석 .....	35
3.5. 착화제에 따른 코발트 표면 산화 거동 분석 .....	39
3.6. 착화제에 따른 코발트 표면 산화 전후 용해 거동 분석 .....	43
3.7. 착화제에 따른 $\text{Co(OH)}_2$ 용해 능력 분석 .....	46
3.8. 착화제에 따른 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 용해 능력 및 표면 손상 분석 .....	50
3.9. 착화제에 따른 코발트의 화학적 조성 및 산화수 분석 .....	55
<b>제 4 장. 결론 .....</b>	<b>59</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>62</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>67</b>
<b>감사의 글 .....</b>	<b>69</b>

## LIST OF TABLES

---

---

Table 1.1. Formula and functional groups of glycine, EDTA, and citric acid..... 19

Table 3.1. Formation constants LogK1 of Co(II)-glycine, EDTA, and citric acid. .... 49

## LIST OF FIGURES

---

---

Figure 1.1. Advanced Co filling for contact under 7 nm scale semiconductor manufacturing. Excerpted from Applied Materials website.....	2
Figure 1.2. Cumulative distribution plot of line resistance for Co lining as a MOL local interconnects. ....	3
Figure 1.3. Commonly used mechanisms of post-CMP cleaning process, (a) mechanical removal, (b) dissolution, and (c) lift-off methods. ....	9
Figure 1.4. Schematic diagram of post-CMP cleaning process in the presence of complexing agents.....	10
Figure 1.5. The oxidation path of Co(II), Co(II, III), and Co(III) oxides in different pH conditions. ....	13
Figure 1.6. XRD spectra of different crystal structures of Co(OH) <sub>2</sub> , including $\alpha$ -Co(OH) <sub>2</sub> and $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> . ....	14
Figure 1.7. Crystal structures of Co(II, Co(OH) <sub>2</sub> ), Co(II, III, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), and Co(III, CoOOH) oxides. ....	15
Figure 1.8. XPS spectra of Co 2p <sub>1/2</sub> region after applying different oxidative potentials. ....	16
Figure 1.9. Cyclic voltammogram of Co oxidation in alkaline buffer solution. ....	17
Figure 2.1. Schematic diagram of 3-electrode aqueous solution system for Co electrochemical analysis.....	22
Figure 3.1. CV plots of Co oxidation (a) from -1.5 V to 1.0 V and (b) from -1.0 V to -0.2 V (enlarged). ....	27
Figure 3.2. (a) LSV plots of Co oxidation in the presence of complexing agents and (b) correlation between each peak of specific oxidation and the current density. ....	30
Figure 3.3. XRD peak spectra (Mo K $\alpha$ ) obtained from Co(II) hydroxide powder in glycine, EDTA, and citric acid.....	33
Figure 3.4. Schematic diagram for the oxidation path of Co toward Co(II) and Co(III) compounds in different pH and complexing agent conditions.....	34

Figure 3.5. Estimated dissolution thicknesses of Co wafer while dipping in the complexing agent solutions (a) without and (b) with 0.8 wt% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	37
Figure 3.6. Estimated dissolution rates of Co surface while dipping in the complexing agent solutions with and without 0.8 wt% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	38
Figure 3.7. (a) Nyquist plots of Co electrode and (b) equivalent circuit in the complexing agent solutions.....	41
Figure 3.8. Estimated reciprocal value of double layer capacitance for Co electrode in the complexing agent solutions.....	42
Figure 3.9. ICP-MS result of Co dissolution of surface Co(II) compounds in the complexing agent solutions with and without 0.8 wt% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	45
Figure 3.10. UV-Vis spectra of Co(II) compounds in the complexing agent solutions. .	47
Figure 3.11. Estimated solubility of Co(II) compounds in the complexing agent solutions. ....	48
Figure 3.12. UV-Vis spectra of Co(II, III) compounds in the complexing agent solutions. ....	52
Figure 3.13. ICP-MS result of Co(II, III) compounds in the complexing agent solutions. ....	53
Figure 3.14. Surface SEM images of Co wafer after dipping in the complexing agent solutions containing (a) glycine, (b) EDTA, and (c) citric acid. ....	54
Figure 3.15. XPS results of Co 2p <sub>1/2</sub> region after dipping in the complexing agent solutions. ....	57
Figure 3.16. Estimated Co, Co(II) and Co(III) proportion after dipping in the complexing agent solutions (a) without and (b) with 0.8 wt% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	58

# 제 1 장

---

---

## 서 론

### 1.1. 반도체 공정 물질로서의 코발트

현대 반도체 산업의 지속적인 고도화로 인해 10 nm 이하 공정 미세화가 진행되며 반도체 후처리 공정에서 저항 문제가 대두되었다<sup>1, 2</sup>. 특히 금속 배선과 트랜지스터를 접합하는 MOL (Middle-of-the-line) 에서 기존에 사용되던 텅스텐 기반의 콘택 (contact) 은 미세화 과정에서 기존에 없던 문제를 야기했다. 일반적으로 화학적 기상증착법 (CVD, chemical vapor deposition) 으로 증착되는 텅스텐은 반도체 디바이스에서 응답 시간, 에너지 소모 및 열 문제를 발생시켰는데, 해당 문제를 해결하기 위해 새로운 콘택 물질을 도입할 필요성이 제기되었다<sup>3</sup>. 텅스텐에 비해 낮은 평균 자유 행로 (mean free path) 특성을 지닌 코발트가 이 대체 물질로 지목되어 차세대 소형 디바이스의 콘택 및 인터커넥트 (interconnect) 물질로 고려되었다<sup>4, 7</sup> (그림 1.1<sup>4</sup>). Kamineni는 화학적 기상증착법으로 증착한 코발트를 처음으로 MOL 인터커넥트에 사용함으로써 텅스텐을 대체할 수 있는 가능성을 제시했다<sup>8</sup>. 해당 연구에서 코발트가 텅스텐에 비해 낮은 저항값을 가지는 경향이 확인되었으며 (그림 1.2<sup>8</sup>), 현재까지 코발트를 이용하여 텅스텐을 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다<sup>8-12</sup>.

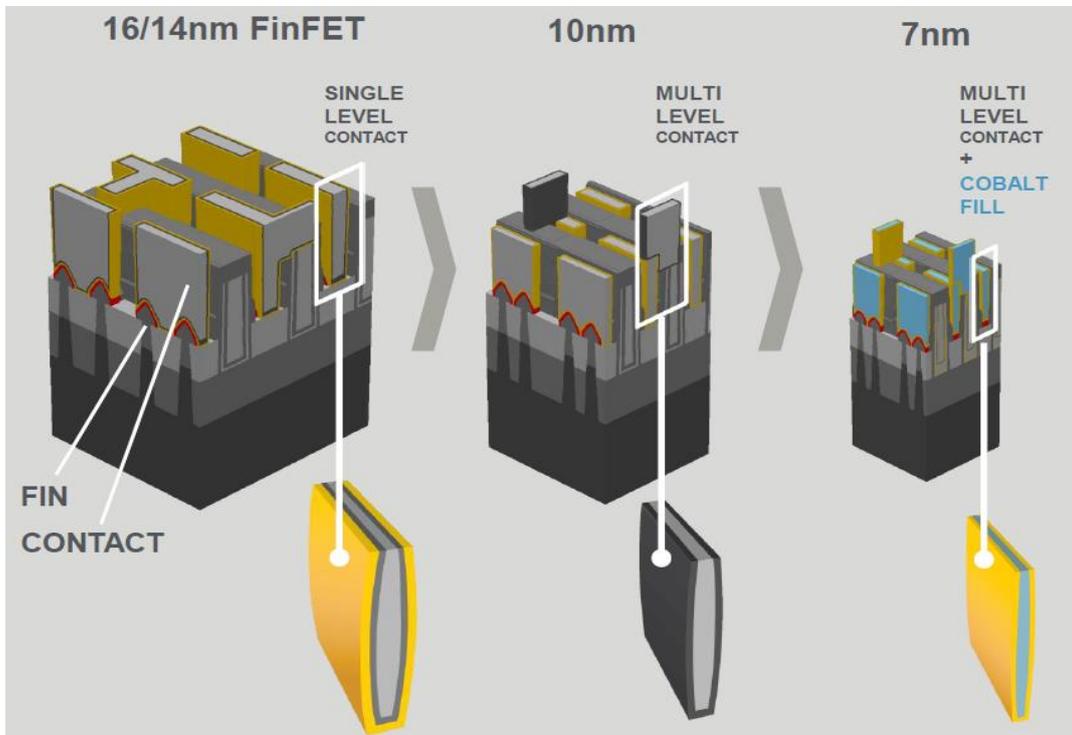


Figure 1.1. Advanced Co filling for contact under 7 nm scale semiconductor manufacturing. Excerpted from Applied Materials website<sup>4</sup>.

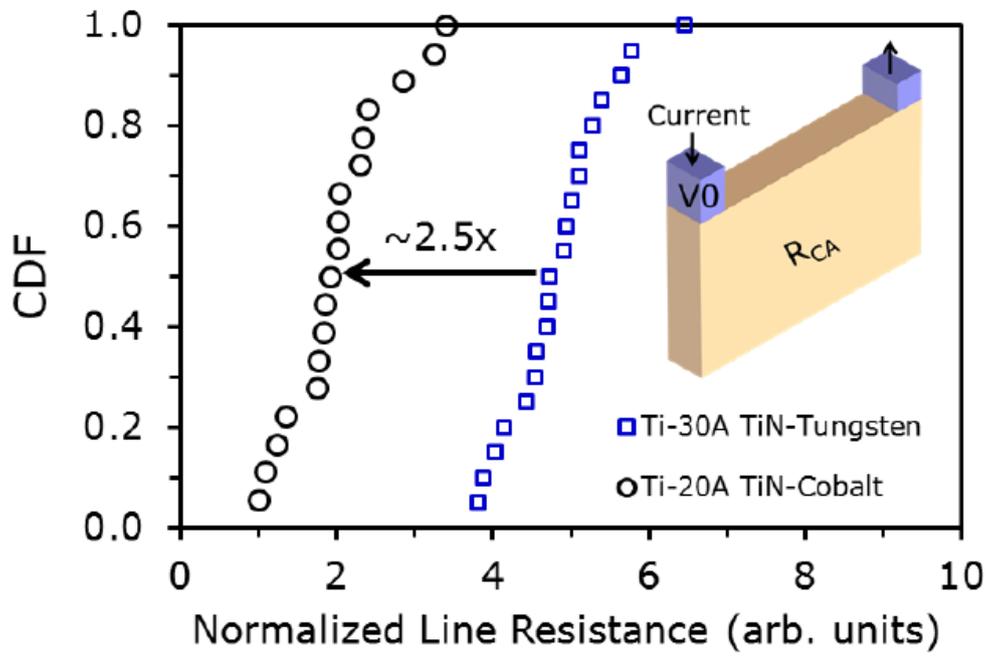


Figure 1.2. Cumulative distribution plot of line resistance for Co lining as a MOL local interconnects<sup>8</sup>.

## 1.2. 코발트의 특성 및 세정 공정 과정에서 표면 분석의 필요성

코발트가 반도체 공정에서 컨택과 인터커넥트 물질의 대안으로 제시되면서, 공정 전반에서 코발트가 갖는 화학적 및 물질적 특성에 대한 이해의 필요성이 제기되었다. 특히, 화학적 기계적 연마 (CMP, chemical-mechanical polishing) 공정에서 코발트 표면의 연마와 산화 및 부식 특성과 연마 후 세정 공정 (post-CMP cleaning process) 에서 특정 세정 용액의 부식 방지 특성 등이 널리 연구되었다<sup>13-22</sup>.

CMP 및 세정 공정 과정에서 코발트의 표면 상태는 지속적으로 변화한다. 일반적으로 사용되는 연마재인 실리카 ( $\text{SiO}_2$ )는 약 6-7 사이의 Mohs' hardness 값을 갖는데, 이는 코발트 (5.5) 에 비해 높아 표면에 스크래치와 같은 손상을 야기하기 쉽다. 따라서 공정에서는 코발트 표면을 산화시켜 코발트 산화물을 만들어 경도를 향상시켜 표면 손상을 최소화하는 방법을 사용한다<sup>22</sup>. 또한 CMP 공정 과정에서 어느 정도의 코발트 산화물의 용해는 균일한 표면 특성을 가지기 위해 권장된다. 연마 후 세정 공정에서도 코발트는 유사한 표면 특성을 갖는데, 특히 기계적 연마 과정이 생략된 만큼 세정 공정에서는 코발트의 화학적 용해가 매우 중요하다. 따라서, CMP와 연마 후 세정 공정에서는 코발트 표면의 산화와 용해 특성 변화에 기반한 공정 최적화가 필수적이다. 이처럼 기본적인 CMP와 세정 공정에서는 표면 산화와 기계적 연마 (세정 공정 제외) 및 산화된 표면 용해가 포함되며, 이로 인해 코발트 표면의 산화 및 용해 경향의 분석은 매우 높은 중요성을 갖는다.

### 1.3. 연마 후 세정 공정

#### 1.3.1. 연마 후 세정 공정의 필요성

금속 표면 CMP 공정에 사용되는 슬러리 (slurry) 는 분산된 연마재를 포함하여 pH 버퍼, 전해질 염과 산화제, 착화제 (complexing agent) 및 부식 방지제 (corrosion inhibitor) 로 구성되어 있다. 이들은 금속 표면에 물리적 및 화학적 상호작용과 반응을 통해 표면을 연마하는데, 이 과정에서 CMP 공정 후에도 용액 내 물질들이 존재하여 오염과 불순물의 원인이 된다<sup>26</sup>. 특히 연마 과정에서 발생하는 불순물들은 반도체 웨이퍼 표면에 잔류하여 이어지는 공정에서 잠재적인 문제를 야기하는데, 이 불순물에는 잔류 연마재, 연마된 표면 입자가 포함된다. 불순물 입자는 표면에 흡착한 후, CMP 및 후공정 조건에 따라 표면과 화학 결합을 형성하기도 한다. 뿐만 아니라, CMP 공정 과정에서 사용되는 슬러리의 조성에 따라 부식 (corrosion) 으로 인한 손상 가능성 역시 상존한다. 따라서 CMP 공정 후에도 균일한 금속 표면을 얻고자 할 경우 연마 후 세정 공정의 필요성이 높으며, 그 방법은 크게 세 가지로 나누어진다.

#### 1.3.2. 연마 후 세정 공정 방법

CMP 후 금속 표면에 잔류한 불순물을 제거하는 세정 공정은 그림 1.3과 같이 크게 세 가지 방법으로 나눌 수 있다. 먼저 물리적인 힘을 이용하는 방법이 있는데, 브러시를 이용하여 불순물을 제거하거나 메가소닉 (megasonic) 공정을 사용하여 불순물을 제거한다. 물리적 불순물 제거법은 공정 비용이 낮고 방법이 쉬운 장점이 있으나, 불순물이 금속 표면에 재흡착하여 새로운

오염을 야기할 가능성이 있다. 두 번째 방법은 표면 불순물을 화학적으로 용해하는 기법으로, 황산과 과산화수소 등을 배합한 SPM 용액과 같은 화합물을 이용하여 선택적으로 불순물을 용해함으로써 이를 제거한다. 하지만 이 경우 특정 용액에 영향을 받지 않는 불순물을 완전히 제거하지 못하는 단점이 있다. 두 가지 방법의 문제점을 해결하기 위해 그 대안으로는 리프트오프 (lift-off) 기법이 제시되었는데, 이는 불순물이 흡착된 하부 금속 표면 자체를 일부 용해 (dissolution) 하여 불순물을 떼어내는 방식을 말한다. 이 방법은 대부분의 표면 불순물을 제거하는데 효과적으로 사용되는데, 이를 위한 세정 용액은 착화제와 부식 방지제, pH 버퍼를 포함한다. 본 연구에서는 연마 후 세정 공정에서 리프트오프 기법을 도입한 용액을 분석하고자 하였다.

### 1.3.3. 연마 후 세정 용액의 구성 요소

전술한 바와 같이 리프트오프 방법을 활용한 세정 용액에는 크게 착화제와 부식 방지제, pH 버퍼가 포함된다. 착화제는 금속 이온과 반응하여 용액 속에 용해되는 착이온 (complex ion) 을 형성하여 용해에 영향을 미쳐 CMP와 세정 공정에서 매우 중요한 물질로 기능한다<sup>15, 27-31</sup>. 착화제는 금속 산화물과 결합하여 착이온을 형성하며 산화물을 용액으로 용해시킨다 (그림 1.4). 또한 착화제는 용액 내에 용해된 금속 이온의 재침전 (re-precipitation) 을 방지하는 역할도 수행한다<sup>32</sup>. 따라서 코발트 CMP와 세정 공정에서의 착화제에 대한 의존도는 매우 높는데, 이 착화제의 특성은 특히 착화제의 작용기 (functional group) 에 따른 차이를 보인다<sup>33</sup>. 코발트에 대해 흔히 사용되는 착화제는 시트르산 (citric acid) 과 여러 아미노산이다. 시트르산은 산성 조건에서 코발트와 코발트(II)-시트르산염 고분자 착화합물 (complex) 을 형성한 사실이

보고된 바 있다<sup>27</sup>. 아미노산은 코발트와 착화합물을 형성할 때 서로 다른 생성 상수 (formation constant) 값을 가지는데, 이는 물질의 구조와 작용기의 차이에서 기인한다<sup>28</sup>. 대표적인 아미노산인 글라이신 (glycine) 의 경우 코발트와 결합하여 착화합물을 형성함으로써 식각비 (static etch rate) 와 표면 제거 속도 (removal rate) 를 증가시킨 연구가 있다<sup>30</sup>. 중탄산염 (bicarbonate) 음이온은 코발트-중탄산염 착화합물 ( $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2$ ) 을 형성하여 코발트의 산화 경로를 변화시킨 것이 보고되었다<sup>29</sup>. 암모니아를 착화제로 사용한 경우 코발트의 양극 용해 (anodic dissolution) 속도가 증가하였다<sup>31</sup>. 이 때 암모니아는 코발트와 착화합물 ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ ) 을 형성하여 코발트 표면에 흡착하여 코발트 산화물을 용해시키는 기능을 수행하였다. 이와 같은 연구들은 코발트의 산화 및 용해 특성이 착화제에 의해 크게 변화함을 시사한다.

하지만 착화제의 작용은 금속 표면 산화 및 부식에도 기여하는데, 이 과정에서 발생하는 표면 손상을 방지하기 위해 부식 방지제가 첨가된다. 일반적으로 부식 방지제로는 아졸기 (azole group) 가 포함된 유기물이 포함되는데, 해당 물질이 금속 표면에 흡착하여 일종의 고분자 부동막 (passivation layer) 을 이루면서 표면의 추가 산화를 막는 것으로 알려져 있다<sup>34</sup>. 부식 방지제로는 일반적으로 벤조트리아졸 (BTA, benzotriazole), 이미다졸 (imidazole) 등이 사용된다.

pH 버퍼는 연마 후 세정 용액의 pH를 유지하기 위해 사용된다. 금속 세정 공정에서 용액은 일반적으로 높은 pH 값으로 유지되는데, 그 이유는 용액 pH와 금속 표면의 제타 전위 (zeta potential) 의 높은 상관관계에 있다. 금속 표면의 제타 전위는 일반적으로 음의 값을 갖는데, 이 때 용액 내 불순물이

높은 절대값을 가진 음의 제타 전위를 가질 경우 서로 반발을 통해 세정 공정 전반에서 재흡착을 방지할 수 있다.

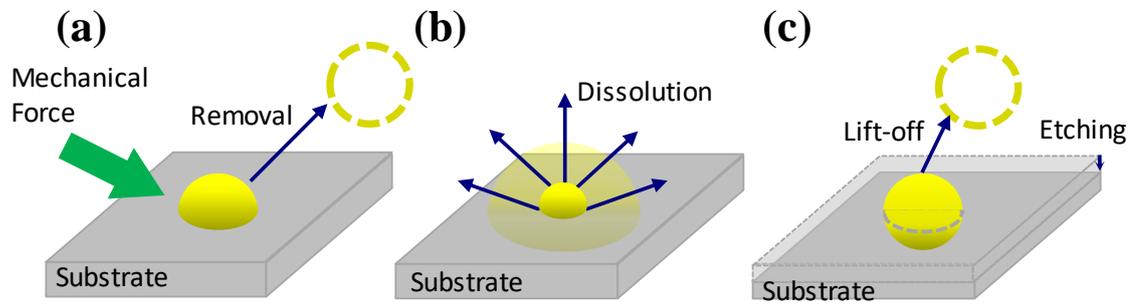


Figure 1.3. Commonly used mechanisms of post-CMP cleaning process, (a) mechanical removal, (b) dissolution, and (c) lift-off methods.

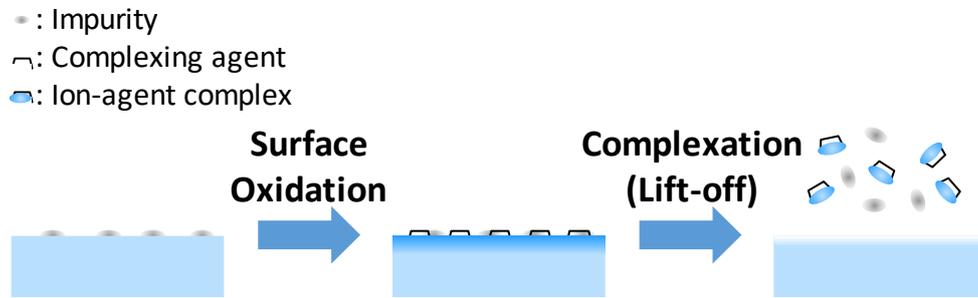


Figure 1.4. Schematic diagram of post-CMP cleaning process in the presence of complexing agents.

## 1.4. 코발트 표면 산화 특성

### 1.4.1. 코발트 산화 형태 및 결정 구조

일반적으로 코발트는 산화(II) 코발트 ( $\text{CoO}$ ) 와 수산화(II) 코발트 ( $\text{Co(OH)}_2$ ) 로 덮인 표면 상태를 가진다<sup>35-37</sup>. 이 코발트(II) 화합물은 대기 상태에서 자연적으로 형성되며 추가적인 산화로부터 코발트 표면을 안정적으로 보호한다. 또한 코발트(II) 화합물은 용액 pH 조건에 따라 서로 다른 형태의 수산화물을 형성한다. 용액 조건에서 코발트(II) 이온을 침전시켜 수산화물을 형성하는 실험에서, 낮은 pH에서  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  형태가 형성되고 상대적으로 높은 pH에서  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  가 형성되는 것이 보고되었다 (그림 1.5)<sup>38</sup>. 해당 반응으로 생성된  $\text{Co(OH)}_2$ 의 결정 구조는 그림 1.6에서 나타난 바와 같이 금속 결정 구조를 확인하기 용이한 Mo K $\alpha$  X선을 사용한 X선 회절 분석법 (XRD, X-ray diffraction) 을 이용해 구분할 수 있다<sup>39</sup>. 코발트(III) 산화물 역시 소량 존재하며 이는 스피넬 (spinel) 구조인 산화(II, III) 코발트 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 형태로 주로 분포하며  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoOOH}$ 의 형태 역시 확인된다 (그림 1.7)<sup>38, 40, 41</sup>. 이와 같이 여러 서로 다른 산화 과정에서 생성된 코발트 산화물에 대한 화학적 조성 분석에는 일반적으로 X선 광전자 분광법 (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) 이 사용되는데, 특히 Co 2p<sub>1/2</sub> 영역의 스펙트럼의 피크를 분리할 경우 금속 코발트와 코발트(II), 코발트(III) 산화물의 비율을 정량적으로 분석하기 용이하다(그림 1.8)<sup>42, 43</sup>.

### 1.4.2. 전기화학적 코발트 산화 형태

일반적으로 코발트(III) 산화물과 같은 추가 산화의 결과물들은 산화제나

전기적인 산화 공정과 같은 매우 산화 분위기가 조성될 때 주로 생성된다<sup>44,45</sup>. 이 때, 전기화학적인 방법론을 활용하여 코발트의 산화 경로와 산화 결과물을 분석하는 방법이 널리 사용되고 있다<sup>31, 35, 37, 45-48</sup>. 금속 코발트는 낮은 절대값의 산화 전압에서 코발트(II) 산화물을 형성하고, 이 산화물이 코발트 표면에 고루 분포하여 부동막을 형성할 경우 특정 전압까지는 추가 산화를 억제하는 경향을 보인다. 하지만 강한 산화 전압이 형성될 경우 이 부동막이 붕괴되며 코발트(III) 산화물 또는 코발트(IV) 산화물까지 산화되는 현상이 보고되었다 (그림 1.9)<sup>35, 42</sup>. 이와 같은 외부 조건과 영향에 의해 코발트는 다양한 형태의 산화수를 가지고, CMP와 세정 공정에서 다양한 산화 상태를 보이면서 공정에 큰 영향을 미친다. 따라서 CMP와 세정 공정에서 특정 조건에 대한 코발트 산화 경향의 분석은 공정 최적화에 있어 필수불가결한 요소로 작용한다.

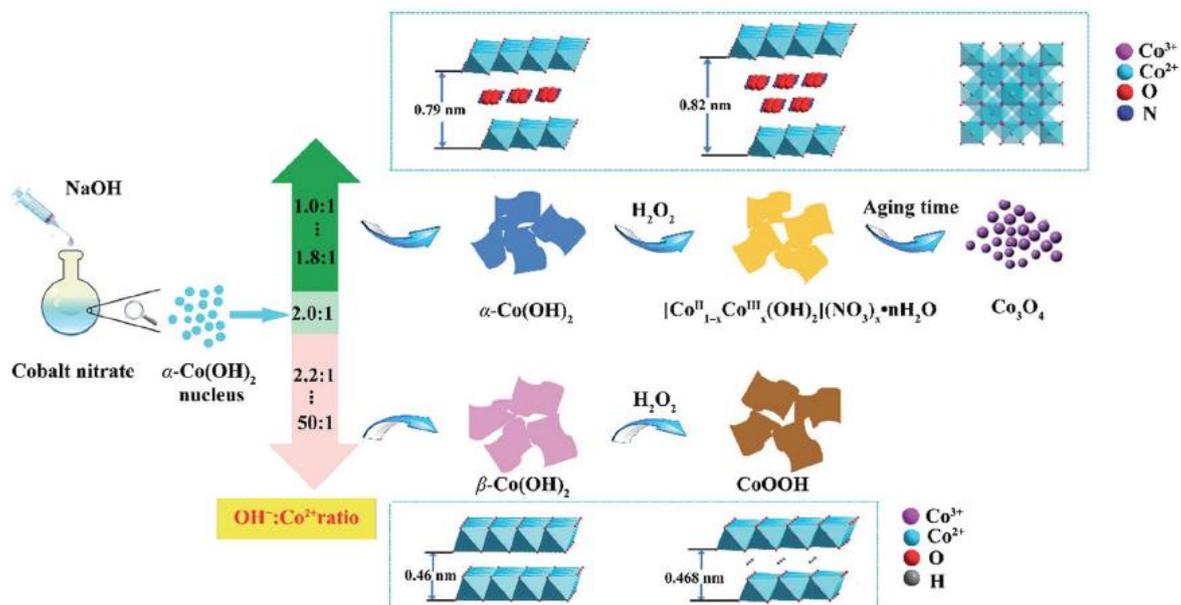


Figure 1.5. The oxidation path of Co(II), Co(II, III), and Co(III) oxides in different pH conditions<sup>38</sup>.

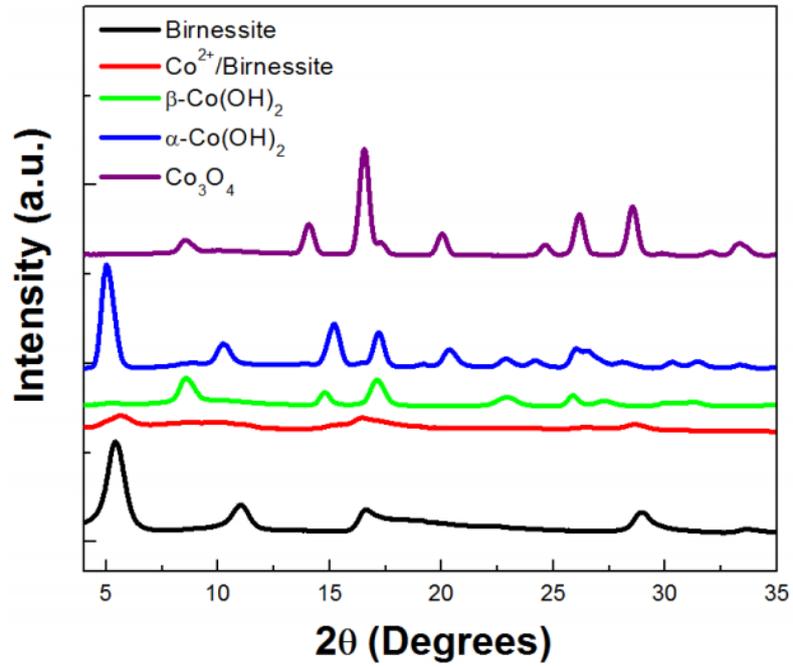


Figure 1.6. XRD spectra of different crystal structures of  $\text{Co(OH)}_2$ , including  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  and  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ <sup>39</sup>.

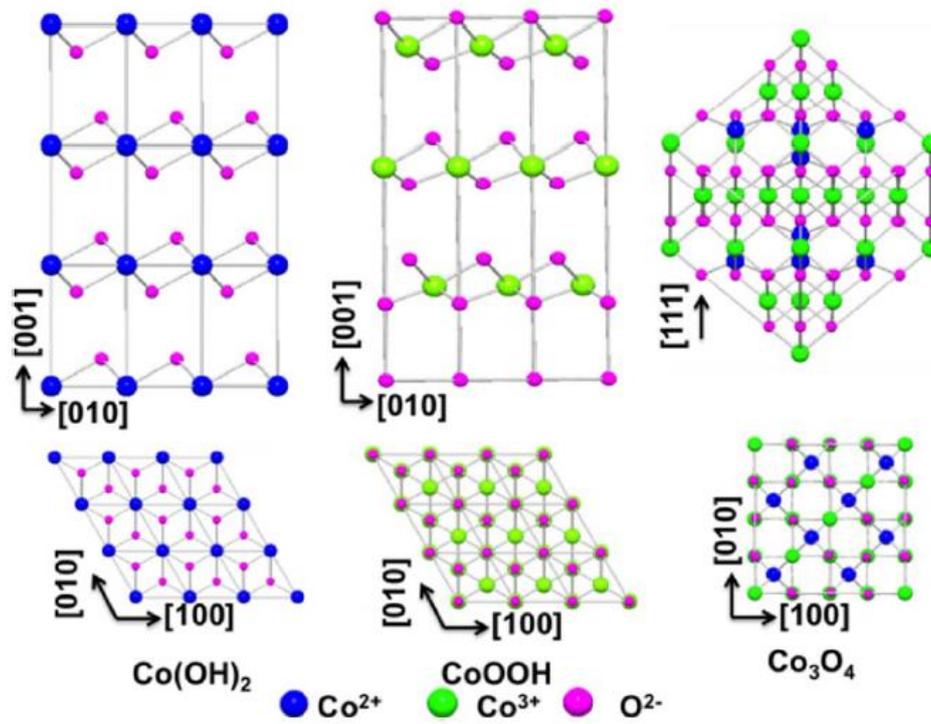


Figure 1.7. Crystal structures of Co(II,  $\text{Co(OH)}_2$ ), Co(II, III,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), and Co(III,  $\text{CoOOH}$ ) oxides<sup>41</sup>.

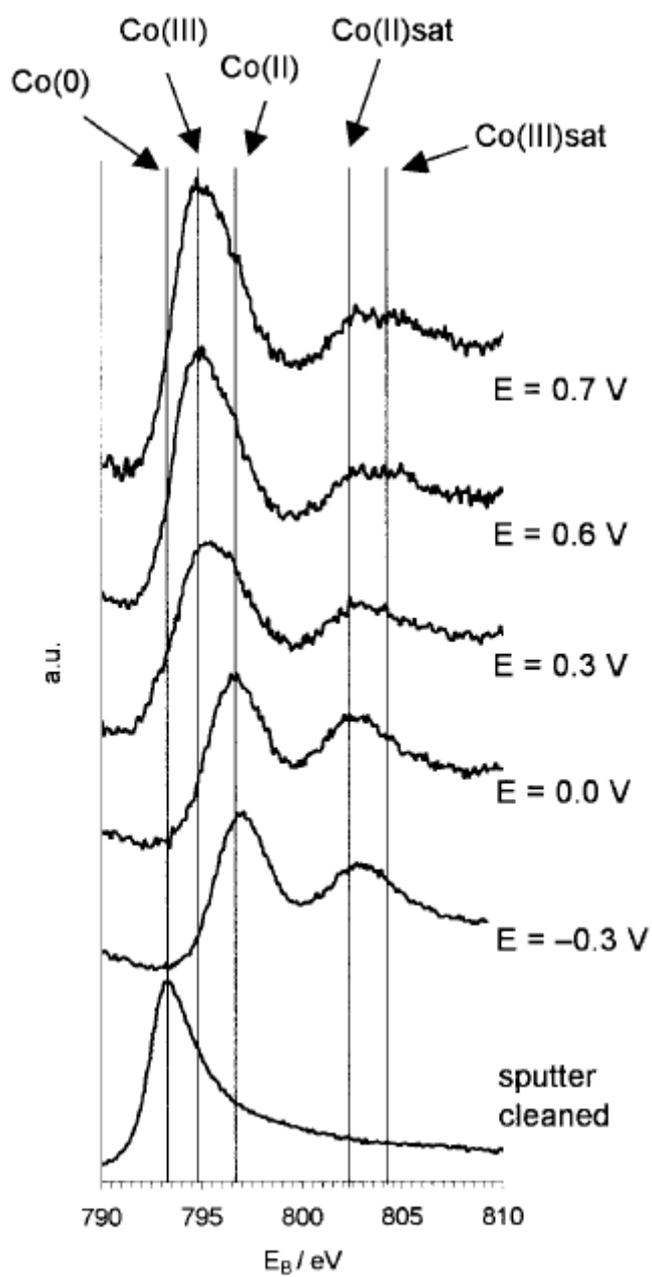


Figure 1.8. XPS spectra of Co 2p<sub>1/2</sub> region after applying different oxidative potentials<sup>43</sup>.

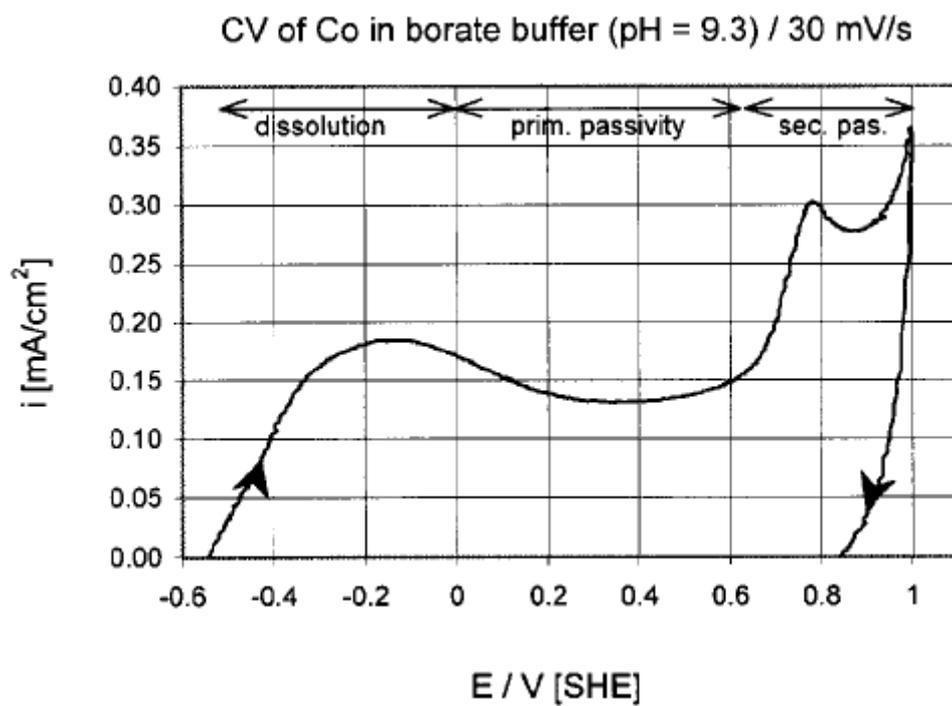
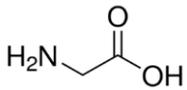
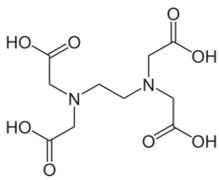
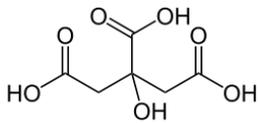


Figure 1.9. Cyclic voltammogram of Co oxidation in alkaline buffer solution<sup>42</sup>.

## 1.5. 연구 목표

전술한 바와 같이 착화제는 코발트의 산화 및 용해 경향에 큰 영향을 미친다. 하지만 착화제가 CMP 및 연마 후 세정 공정에서 코발트 표면의 산화물과 수산화물층에 미치는 영향을 구체적으로 연구한 내용은 아직 존재하지 않는다. 따라서 본 연구에서는, 일반적으로 사용되는 착화제인 글라이신, 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA, ethylenediaminetetraacetic acid) 및 시트르산 (표 1.1)이 코발트에 미치는 영향을 크게 두 가지 방향으로 나누어 연구하였다. 우선 금속 표면 산화를 분석하기 적합한 기법인 전기화학적 순환 전압-전류법 (CV, cyclic voltammetry) 을 사용하여 코발트 표면의 산화 경향을 확인하고자 하였다. 이어 X선 분광법을 사용해 코발트 표면에 위치한 코발트 산화물의 결정 구조를 밝히는 실험을 진행하였다. 이어 착화제의 종류에 따른 용해 경향 및 결과적으로 세정 공정에 영향을 미치는 용해 속도를 분석하기 위해 코발트 표면 용해 실험을 진행하였다. 용해 메커니즘을 밝히기 위해 임피던스 분광법 (EIS, electrochemical impedance spectroscopy) 을 이용해 코발트의 산화 경향을 분석하였다. 착화제에 의한 코발트의 용해는 면저항 측정법, 자외선-가시광선 분광법 (UV-Vis spectroscopy) 및 유도결합 플라즈마 질량분석기 (ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometry) 를 사용하여 그 경향을 분석했다. 마지막으로 서로 다른 착화제 조건 하에서 코발트의 산화 및 용해 메커니즘을 확인하기 위해 코발트의 산화수를 분석하는 과정에서 X선 광전자 분광법을 도입하였다.

Table 1.1. Formula and functional groups of glycine, EDTA, and citric acid.

Species	Formula	Functional group
Glycine		Amino group, carboxylic acid (-NH <sub>3</sub> , -COOH)
EDTA		Amino group, carboxylic acid (NR <sub>3</sub> , -COOH)
Citric acid		Hydroxyl group, carboxylic acid (-OH, -COOH)

## 제 2 장

---

---

### 실 험

#### 2.1. 착화제 용액 조성

본 연구에서는 0.1 M의 글라이신, EDTA 및 시트르산이 포함된 착화제 용액을 대상으로 실험 전반을 진행하였다. 지지 전해질로 0.3 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 투입하였고, 용액을 적정한 염기 수준으로 맞추기 위해 NaOH를 첨가하여 pH를 10.7로 고정시켰다. 산화제가 투입된 조건에서의 실험 진행을 위해 0.8wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 조건에 따라 용액에 투입하였다.

#### 2.2. 전기화학적 분석

전기화학적 분석은 PARSTAT MC 기종의 포텐시오스탯 (potentiostat) 을 사용하였고, 3전극시스템을 이용하였다. 작동 전극 (working electrode) 으로 코발트 쿠폰 웨이퍼 [Co (200 nm, physical vapor deposition (PVD))/Ti/TiN (below 3 nm)/ $\text{SiO}_2$ ] 를 사용하였다. 상대 전극 (counter electrode) 과 기준 전극 (reference electrode) 으로는 각각 백금 와이어와 포화 칼로멜 전극 (SCE, KCl saturated) 을 이용하였다 (그림 2.1).

CV 분석은 기준 전극 대비 -1.4 V에서 1.0 V까지 진행되었고, 스캔 속도 (scan rate) 는 10 mV/s로 고정하였다. 모든 전기화학적 분석은 코발트 전극 표면에 분포한 산화물을 제거한 이후 사용하였는데, 이 과정에서 3분간  $-1 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류를 가하였다. 모든 용액은 30분간 질소 기체를 퍼지 (purging) 한 후 분석하였으며 모든 실험은 25°C에서 진행되었다.

전기화학 임피던스 분광법은 50,000 Hz에서 0.5 Hz 대역에서 진행되었고 (peak-to-peak 10 mV), -1.4 V의 환원 전압 영역에서 분석하였으며 CV와 동일한 전극 구성을 사용하였다. 분석을 통해 얻은 데이터는 ZView 3.0 소프트웨어를 이용하여 단순화된 랜들스 등가 회로 (Randles equivalent circuit) 에 대입하여 처리하였다.

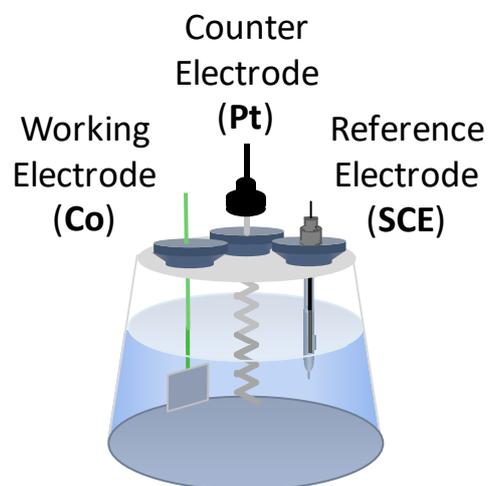


Figure 2.1. Schematic diagram of 3-electrode aqueous solution system for Co electrochemical analysis.

### 2.3. 코발트 표면 물성 분석

코발트 표면에 존재하는 산화물의 결정 구조는 X선 회절 분석법 (XRD, X-ray diffraction, Smart Lab, Rigaku) 을 사용해 분석하였다. Mo K $\alpha$  영역을 이용하여 코발트 시료를 분석하였으며, 샘플로 사용할 파우더를 준비하는 과정에서 0.8 M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.8 M 용액에 40 mM의 착화제를 첨가하였다. 또한 2M NaOH 용액을 더하여 각 착화제 조건에서의 코발트(II) 수산화물을 수득하였다. 얻어진 코발트(II) 수산화물 파우더는 XRD 분석 전 2시간의 건조 과정을 거쳤다.

### 2.4. 코발트 표면 용해 경향 분석

코발트의 표면 용해 경향은 크게 두 가지 분석 기법을 사용하였다. 전반적인 용해 속도를 추정하기 위해 코발트 쿠폰 웨이퍼 표면을 착화제에 1-30분간 담근 후 면저항 측정기 (4-point probe, CMT-SP 2000N) 를 이용하여 면저항의 변화를 측정하였다. 용해된 코발트의 농도를 측정하기 위한 방법으로 ICP-MS (NexION 350D) 를 사용하였다. 코발트 쿠폰 웨이퍼를 각 착화제 용액에 5분간 침지한 후 해당 용액에 포함된 코발트 이온의 농도를 분석하였다. 사전 산화 과정을 추가한 실험에서는 0.8 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 포함된 용액에 우선적으로 웨이퍼를 침지한 후 같은 단계를 거쳐 측정하였다.

### 2.5. 코발트(II) 및 코발트(II, III) 산화물 용해 경향 분석

착화제 조건 하에서 실제 코발트 산화물의 용해도를 측정하기 위한 방법으로 UV-Vis 분광법 (Genesys-10, Thermo) 을 사용하였다. 착화제 용액에

과량에  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 와  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 투입한 후 용액에 분산시킨 뒤 진공 펌프와 필터 페이퍼를 이용해 고체상 파우더를 필터링하는 과정을 거쳤다. 이후 용액을 12시간 침전시킨 후 상층액을 분석하였다. 코발트(II) 산화물의 용해도를 추정하기 위해 0.05 M 에서 0.4 M에 이르는  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  표준 용액을 각각의 착화제 용액에 투입하여 그 흡광도를 측정하였다. 이 결과를 토대로 코발트 이온 농도에 대한 각 착화제 용액의 흡광도를 캘리브레이션 (calibration) 하여 각 착화제의 용해도를 계산하였다. 코발트(II, III) 산화물은 추가적으로 전술한 방법과 동일한 ICP-MS 분석을 진행하였다. 표면 손상 정도를 확인하기 위해 주사 전자 현미경 (SEM, scanning electron microscope, Hitachi S-4800) 을 사용하여 착화제 처리 후 코발트 표면을 분석하였다.

## 2.6. 코발트 화학적 조성 분석

코발트 및 코발트 산화물의 화학적 조성은 XPS (SIGMA PROBE, VG) 를 활용하여 분석하였다. 단색광 Al  $K\alpha$  X선을 사용하여 분석을 진행하였다. 샘플은 각 착화제 용액에 침지한 후  $\text{N}_2$  블로잉 과정으로 표면 불순물을 제거하였다. XPS 분석 과정에서 고진공 ( $5 \cdot 10^{-10}$  mbar) 을 사용하였고, 기준이 되는 C 1s 피크는 285.4 eV에서 기록되었다. 얻어진 스펙트럼은 XPSpeak 4.1 소프트웨어를 사용해 분리하여 금속 코발트 및 산화물의 비율을 추정하였고, Shirley 타입으로 백그라운드 값을 제거하였다 (background subtraction).

## 제 3 장

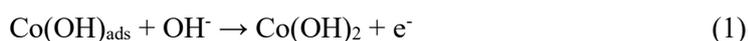
---

---

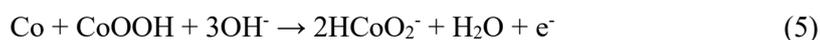
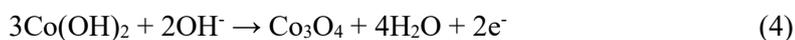
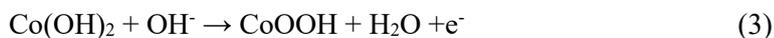
### 결과 및 토론

#### 3.1. 코발트 전기화학적 산화 경향 분석

착화제를 포함하지 않은 0.3 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 조건하 코발트 전극의 CV 실험 결과는 그림 3.1(a)에서 확인된다. 그림은 4개의 서로 다른 산화 최대 전류와 솔더 (shoulder) 가 확인되었고, 이는 각각 -0.8 V, -0.5 V, 0.2 V 및 0.6 V에 위치하며 그림에서 p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>, p<sub>3</sub> 및 p<sub>4</sub>로 표시하였다. p<sub>1</sub>과 p<sub>2</sub>의 최대 전류 밀도는 그림 3.1(b)에서 확인할 수 있듯 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 이하로 검출되었다. p<sub>1</sub>은 코발트 전극에 OH<sup>-</sup> 음이온이 흡착하며 생성되는 Co(OH)<sub>ads</sub> 형성 반응이며, p<sub>2</sub>는 형성된 Co(OH)<sub>ads</sub>의 산화 반응과 관련된 최대 전류 밀도이다<sup>35, 49</sup>. 각각의 산화 메커니즘은 아래에 나열된 바와 같으며, 결과적으로 코발트(II) 산화물 (CoO) 과 수산화물 (Co(OH)<sub>2</sub>) 을 형성한다.



식 (1)과 (2)를 통해 생성된 CoO와 Co(OH)<sub>2</sub>는 표면에 부동막을 형성하며 결과적으로 추가 산화를 억제하여 p<sub>2</sub>의 산화 전류 감소를 야기한다.



다른 최대 전류 p<sub>3</sub>, p<sub>4</sub>는 각각 코발트(III) 옥시하이드록사이드 (CoOOH, Co(III) oxyhydroxide) 와 코발트(II, III) 산화물 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 의 생성 (p<sub>3</sub>, 식 (3),

(4)과 코발트(III), 코발트(IV) 산화물( $\text{HCoO}_2^-$ ,  $\text{CoO}_2$ ) ( $p_4$ , 식 (5), (6))의 형성을 가리킨다<sup>44</sup>. 최대 전류  $p_3$ 와  $p_4$ 에서 나타나는 정확한 산화 메커니즘은 아직 분명히 밝혀지지 않았다.

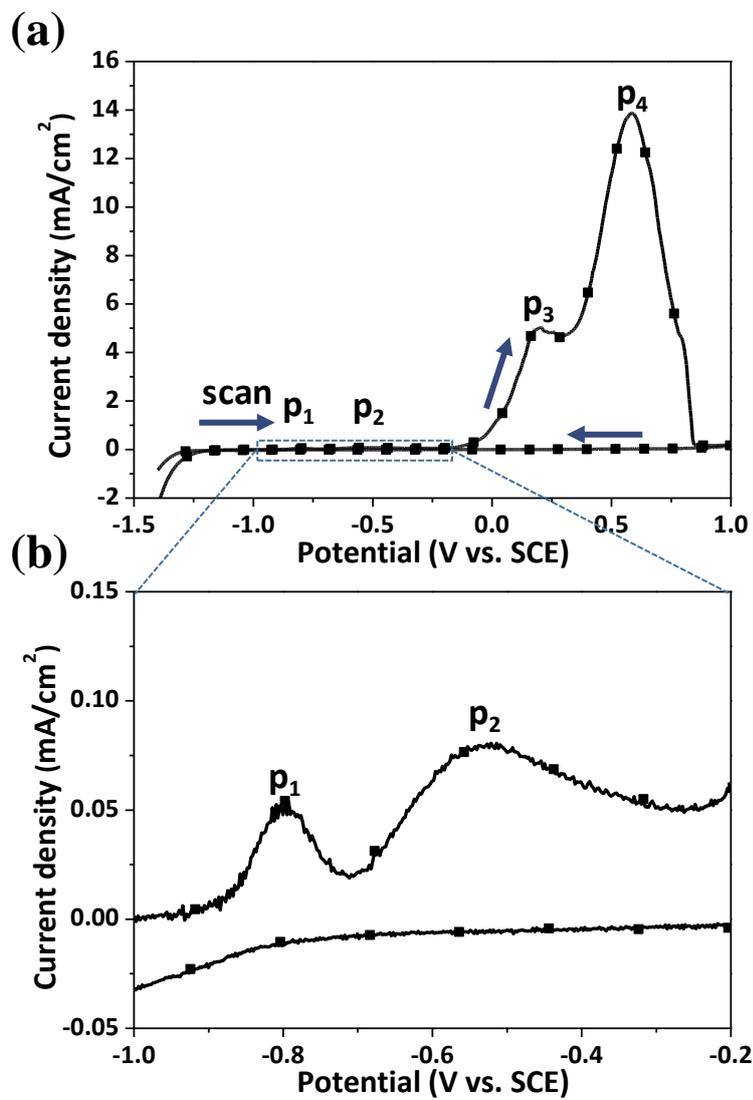


Figure 3.1. CV plots of Co oxidation (a) from -1.5 V to 1.0 V and (b) from -1.0 V to -0.2 V (enlarged).

### 3.2. 착화제에 따른 산화 경향 분석

착화제가 전해질 용액에 포함된 경우 그림 3.2(a)의 볼타모그램 (voltammogram) 에서 확인할 수 있듯 서로 다른 전기화학적 경향성이 확인된다. 각각의 최대 전류 밀도는 그림 3.2(b)에 표시하였다. 글라이신과 EDTA가 존재하는 경우 착화제가 없는 상황과 비교했을 때  $p_1$ 과  $p_2$ 의 크기가 감소하였다. 이 현상은 코발트(II) 산화물로 인한 표면 부동막의 효과가 약해짐을 시사한다. 다시 말해, 글라이신과 EDTA는 코발트 표면에 형성되는 코발트(II) 산화물과 수산화물을 제거하는 데 효과적으로 작용한다. 전기화학적 분석 과정 동안 글라이신과 EDTA가 표면에 형성된 코발트(II) 산화물과 수산화물을 제거하면서, 산화막 아래에 위치한 금속 코발트 층의 추가 산화 및 용해가 진행되어  $p_1$ 과  $p_2$ 의 산화 전류 밀도의 크기가 증가하여 실제 산화 피크인  $p_2$ 의 크기가  $0.08 \text{ mA/cm}^2$ 에서 각각  $2.34, 0.62 \text{ mA/cm}^2$ 으로 증가하였다. 하지만 시트르산의 경우  $p_1$ 과  $p_2$ 의 산화 전류 밀도의 크기가 착화제가 없을 때의 결과와 유사한데 ( $0.11 \text{ mA/cm}^2$ ), 이는 시트르산이 코발트(II) 수산화물과 산화물을 용해시키는 능력이 떨어짐을 시사한다.

반대로, 시트르산은 가장 강한  $p_3$  전류 밀도 ( $17.42 \text{ mA/cm}^2$ ) 와 가장 약한  $p_4$  전류 밀도( $2.81 \text{ mA/cm}^2$ )를 보이면서 다른 착화제와 차별되는 결과를 보였다. 식 (3)-(6)에서 확인되는 산화 반응에서,  $p_3$ 와 연관된 전기화학적 반응은  $\text{CoOOH}$ 와  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 생성을 의미하나  $p_4$ 의 반응은  $\text{CoOOH}$ 를 소모하여  $\text{CoO}_2$ 를 형성하는 반응을 가리킨다. 따라서,  $p_4$ 의 강도는  $p_3$ 에서 생성된  $\text{CoOOH}$ 의 양과 무관하지 않은 것으로 추정된다. 이와 시트르산에서 관찰된  $p_4$ 의 낮은 산화 전류 밀도로 미루어 볼 때, 시트르산의  $p_3$ 에서  $\text{CoOOH}$ 가 적게 생성되었을 것으로 보인다. 대신, 시트르산의  $p_3$ 에서 관찰된 큰 산화

전류는  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물의 형성에 사용되었음을 유추할 수 있다. 이와 같은 시트르산의 경우와 달리 글라이신과 EDTA에서는  $p_3$ 에서 소모된 전류가 대부분  $\text{CoOOH}$ 의 형성에 사용되어  $p_4$ 의 크기가 높게 관찰되었다. 이와 같은 착화제의 존재로 인한 산화 방향의 변동과 관련된 내용은 후술한다.

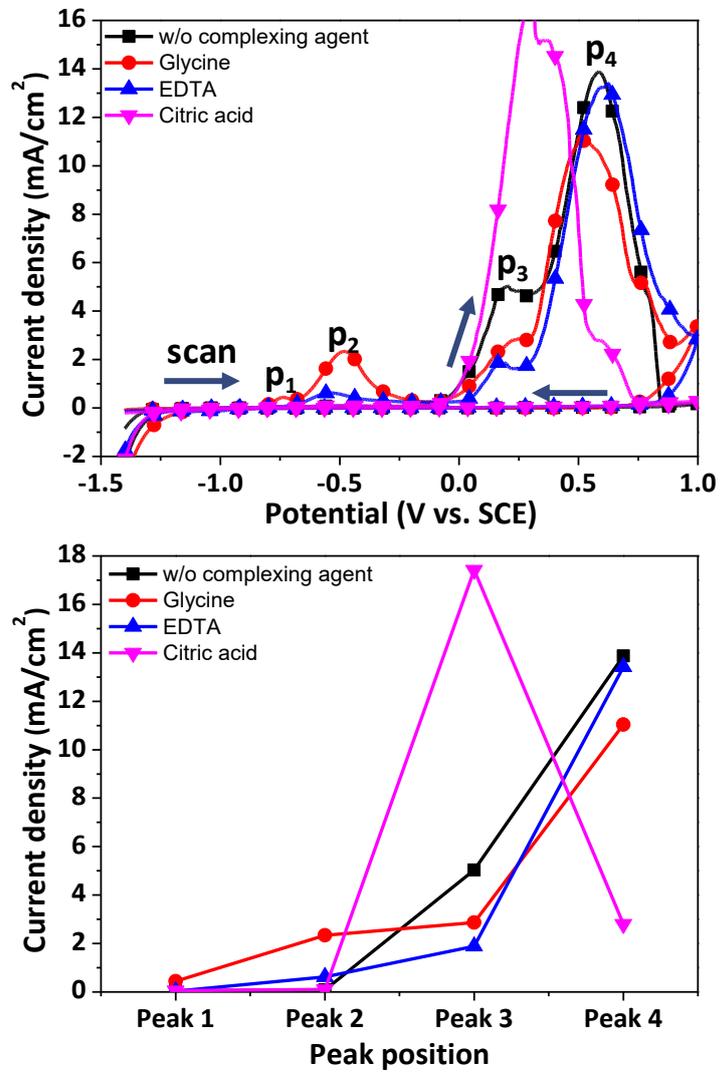


Figure 3.2. (a) LSV plots of Co oxidation in the presence of complexing agents and (b) correlation between each peak of specific oxidation and the current density.

### 3.3. 착화제에 따른 코발트 산화 경로 분석

착화제가 존재하는 상황에서 전기화학적 산화 분석을 통해 관찰된 코발트의 산화 및 용해 메커니즘의 변화 경향을 구체적으로 검증하기 위해, 각각의 착화제가 포함된 용액에서 형성된  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 형태를 분석하였다. Huang의 실험에서 두 가지 서로 다른  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 형태가 보고되었는데, 이는 각각  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  and  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 를 의미하며 그 차이는 수용액 내의  $\text{OH}:\text{Co}^{2+}$  비율에 따라 결정된다<sup>38</sup>. 해당 실험에서  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 의 경우 수용액에서의 비율이 2:1보다 낮을 때 푸른 색 침전물로 형성되었고,  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 는 이보다 높은 비율로  $\text{OH}$ 가 존재할 때 갈색 침전물로 형성되었다. 하지만 본 연구에서 진행된 실험 결과  $\text{OH}:\text{Co}^{2+}$  비율이 2.5:1로 고정되었음에도 착화제의 존재에 따라 서로 다른 형태의 코발트(II) 수산화물이 확인되었다. 글라이신과 EDTA의 경우 갈색 형상의  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 를 확인하였고, 시트르산에서만 푸른 색의  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 가 관찰되었다. 이 결과는  $\text{NaOH}$ 의 양을 늘려  $\text{OH}:\text{Co}^{2+}$  비율이 15:1에 도달할 지점까지도 유지되었다. 이와 같은 착화제에 따른 결정 구조의 차이는 착화제가 코발트 표면에 형성된  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 구조에 영향을 미칠 수 있음을 시사한다. 그림 3.3에서는 서로 다른 착화제 용액에서 형성된  $\text{Co}(\text{OH})_2$  구조의 XRD 패턴을 확인할 수 있다. 그림에서 글라이신과 EDTA에서는 분명한  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 의 피크가 확인되지만, 시트르산에서는  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 의 피크가 관찰된다. 염기 조건에서  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 와  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 는 각각  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 와  $\text{CoOOH}$ 로 산화되는 경향을 보이는 것이 확인되었는데<sup>38</sup>, 이로 인해 추가 산화가 진행되는 과정에서 착화제의 존재에 따라 서로 다른 산화 경로를 따를 수 있다. 글라이신과 EDTA는 코발트 표면을  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 로 산화시키켜 염기 조건에서는 추가 산화가

CoOOH로 진행되나, 시트르산에서는 주로  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>로의 산화가 진행되어 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 주로 형성될 수 있음을 시사한다. 해당 결과는 전기화학적 분석에서 확인된 그림 3.2(b)의 p<sub>3</sub>와 p<sub>4</sub> 전류 밀도 차이에 부합한다. 이와 같은 산화 경향의 차이와 산화 결과 생성된 코발트 산화물의 형태를 그림 3.4에 요약하여 나타내었다.

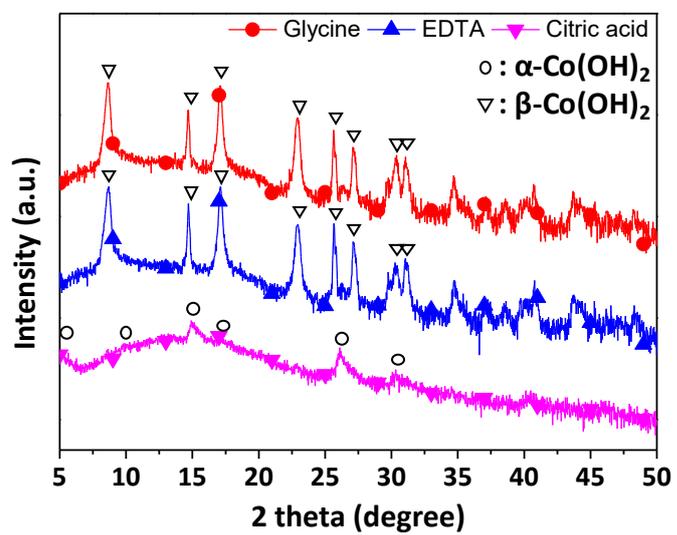


Figure 3.3. XRD peak spectra (Mo  $K\alpha$ ) obtained from Co(II) hydroxide powder in glycine, EDTA, and citric acid.

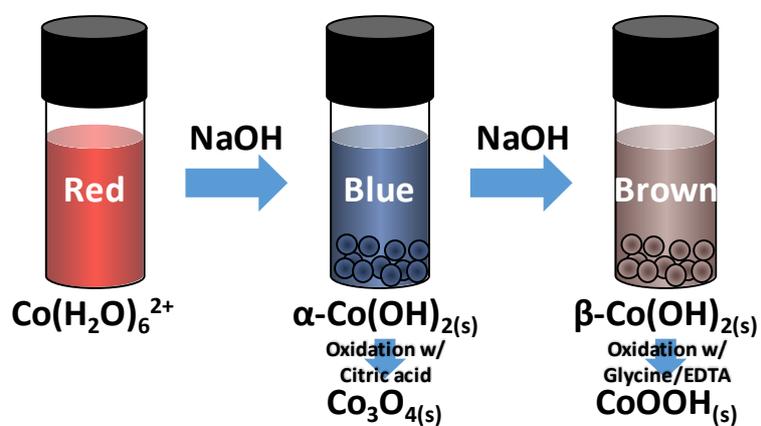


Figure 3.4. Schematic diagram for the oxidation path of Co toward Co(II) and Co(III) compounds in different pH and complexing agent conditions.

### 3.4. 착화제에 따른 코발트 용해 경향 분석

각각의 착화제 조건에서 코발트 표면에 대한 용해 속도론 (kinetics) 을 착화제의 종류에 따라 비교하기 위해 착화제가 포함된 용액에 과산화수소 ( $H_2O_2$ ) 를 도입하여 표면 산화 속도 제한을 제거한 용해 실험을  $H_2O_2$ 가 첨가되지 않은 용액과 비교하여 진행하였다. 그림 3.5는 0.8wt%  $H_2O_2$ 를 산화제로 사용한 착화제 용액과 사용하지 않은 대조군에서 코발트 표면의 예상 용해 두께 (dissolution thickness) 를 추정된 데이터를 나타낸다. 용해 두께는 코발트 쿠폰 웨이퍼를 용액에 침지하기 전후의 면저항 값을 측정하여 계산하였다.  $H_2O_2$ 가 없는 상태의 그림 3.5(a)에서 확인할 수 있듯, 코발트 표면의 용해 두께는 침지 시간이 증가함에 따라 증가하는데, 그 속도는 글라이신에서 가장 빠르며 이를 EDTA가 적은 차이로 따른다. 시트르산의 경우 가장 느린 용해 속도를 보인다. 계산된 용해 속도는 글라이신에서 0.41 nm/min, EDTA에서 0.37 nm/min, 그리고 시트르산에서 0.07 nm/min의 값을 갖는다 (그림 3.6). 30분 이상 침지한 경우 글라이신과 EDTA의 차이가 증가하며 글라이신에서 가장 큰 값을 갖는다. 하지만,  $H_2O_2$ 가 추가된 경우 (그림 3.5(b) 및 그림 3.6) 그 크기가 역전되어 EDTA에서 가장 큰 용해 속도인 1.72 nm/min의 값을 보인다. 글라이신의 용해 속도는 0.89 nm/min으로 EDTA보다 작으며, 시트르산의 경우 코발트 표면의 심각한 산화로 인한 손상으로 면저항을 측정하여 용해 두께를 계산할 수 없었다. 이와 같은 차이는  $H_2O_2$ 로 인한 표면의 산화가 코발트의 용해 속도에 영향을 미침을 보여준다. 코발트의 용해가 코발트 표면에 존재하는 코발트 산화물과의 착화합물을 형성함으로써 일어나는 것을 감안하면, 실제 용해 속도는 코발트 표면의 산화 속도와 산화된 산화물과 착화제의 착화합물 형성 속도에 모두

영향을 받는 것으로 추정할 수 있다. EDTA와 글라이신의 경우에서  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 큰 폭의 용해 속도 증가는 착화합물 형성이 표면 산화 속도에 의해 저해되지 않음을 의미한다. 하지만, 시트르산의 경우 코발트 표면이 산화로 인해 손상되었는데, 이는 시트르산에 의한 착화합물 형성 속도가 매우 느리기 때문으로 추정된다. 이와 같은 착화제의 종류와  $H_2O_2$ 의 존재 유무에 따른 용해 속도가 보이는 차이는 코발트의 용해가 표면 산화와 착화합물 형성 모두에 의한 영향을 받는다는 사실을 보여준다. 따라서 착화제를 포함한 코발트 표면의 속도론을 분석하기 위하여 본 연구에서는 코발트의 산화 및 용해 거동을 나누어 분석하였다.

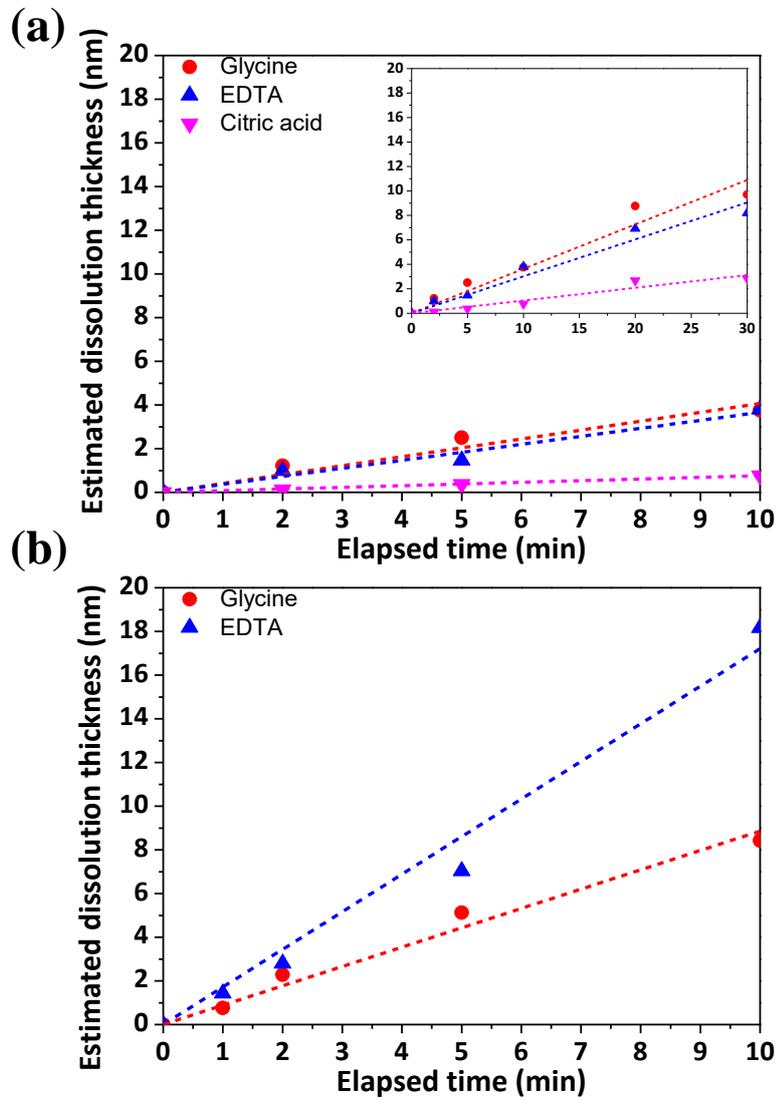


Figure 3.5. Estimated dissolution thicknesses of Co wafer while dipping in the complexing agent solutions (a) without and (b) with 0.8 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

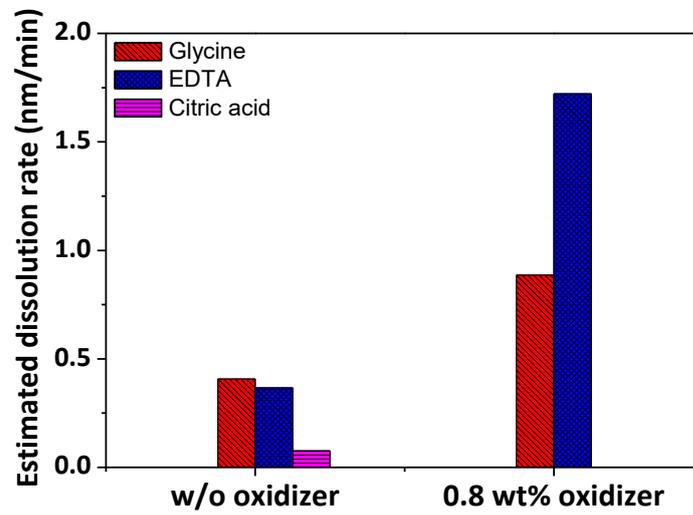
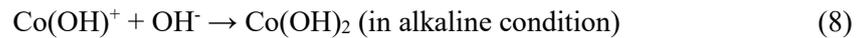
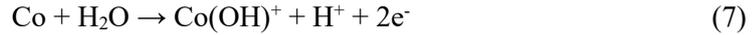


Figure 3.6. Estimated dissolution rates of Co surface while dipping in the complexing agent solutions with and without 0.8 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.5. 착화제에 따른 코발트 표면 산화 거동 분석

염기 용액에서 코발트 표면은  $\text{Co(OH)}_2$ 로 구성된 부동막을 형성하며 산화되는데, 전기화학적 산화 거동과 유사한 아래 반응을 따른다<sup>30, 35, 49</sup>.

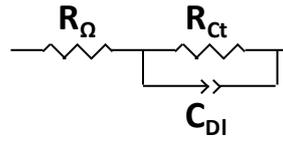


식 (7)은 표면  $\text{Co(OH)}^+$ 의 형성과 관련되어 있으며, 표면 코발트는 식 (8)을 따라 산화된다. 이는 전기화학적으로 산화된  $\text{CoO}$  및  $\text{Co(OH)}_2$ 와 마찬가지로 부동막을 형성하여 추가 산화를 억제한다. 코발트는 이와 같은 산화 이후 착화제에 의한 용해 단계를 거친다<sup>19</sup>. 따라서, 착화제가 이와 같은 산화 과정에서 영향을 미칠 경우 전반적인 코발트의 용해 속도는 가속되거나 감속될 수 있다. 산화물 형성 과정에서 착화제의 영향을 확인하기 위해 EIS 분석을 진행하였다. EIS 분석은 착화제가 포함된 용액 조건 하에서 코발트 전극 표면의 산화물 형성 정도를 분석하기 위해 사용하였다. 그림 3.7(a)는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 가 포함되지 않은 순수한 착화제 조건에서의 EIS 결과 측정된 나이키스트 도서 (Nyquist plot) 결과를 나타낸다. 코발트 표면의 산화에서 얻어진 EIS 데이터는 그림 3.7(b)와 같이 금속 산화 분석에 사용되는 단순화된 렌들스 등가 회로를 사용하여 처리하였다<sup>50-52</sup>. 해당 회로에는 전자 전달 저항 ( $R_{ct}$ ), 전해질 저항 ( $R_\Omega$ ) 및 이중층 커패시턴스 ( $C_{dl}$ )가 포함된다. 표면 산화물이 존재하는 금속 전극에서,  $C_{dl}$ 의 역수는 산화막의 두께에 비례하는 경향을 갖는다<sup>52</sup>.  $C_{dl}$  값은 constant phase element (CPE) 근사로부터 얻어지며, 아래 식을 따른다<sup>53</sup>. 상수  $n$ 은 실험적인 값으로, 0부터 1 사이의 값을 가지고 CPE가 순수한 커패시턴스에 가까울수록 1에 가까운 값을 가지며 커브 피팅으로 얻어진다.

$$C_{DI} = R_{ct} \frac{1-n}{n} CPE \frac{1}{n} \quad (9)$$

서로 다른 착화제 용액에서 계산된  $C_{DI}$  값의 역수를 그림 3.8에 도시하였다. 착화제의 종류에 상관없이 모든 착화제에서 이 값은 착화제가 없는 경우 ( $27.38 \mu F^{-1} \cdot cm^2$ ) 보다 소폭 감소하였는데, 이는 표면 산화물의 용해에 따른 결과이다. 세 종류의 착화제 중에서 글라이신이 다른 착화제보다 큰 값 ( $27.03 \mu F^{-1} \cdot cm^2$ ) 을 가지는데, 이 차이는 글라이신에서 코발트 산화물이 비교적 잘 용해됨 (그림 3.6) 에도 불구하고 두꺼운 산화막을 형성하였음을 간접적으로 보여준다. 글라이신은 금속 표면에서 pH를 유지하는 일종의 버퍼 물질로 작용하는 것으로 알려져 있다<sup>54, 55</sup>. 식 (7)과 (8)에서 확인할 수 있듯, 코발트 표면에 존재하는 비교적 높은 농도의  $OH^-$  이온은 코발트 표면 산화를 가속시킬 수 있다. 이 현상으로 말미암아 글라이신이 코발트 표면 산화 속도를 증가시킬 수 있는데, 이는 높은 값의  $1/C_{DI}$  값으로 나타난다. 반면, EDTA ( $24.94 \mu F^{-1} \cdot cm^2$ ) 와 시트르산 ( $25.27 \mu F^{-1} \cdot cm^2$ ) 은  $1/C_{DI}$ 이 비교적 큰 폭으로 감소하였는데 이는 이들 착화제들이 버퍼로서의 역할을 갖지 않기 때문이다. 또한 두 착화제의 비교에서 시트르산의 경우에서 산화막의 두께가 더 큰 것으로 계산되었다. 이처럼 서로 다른 착화제는 산화물 형성에 있어 차이를 야기할 수 있는 것으로 확인된다.

(a)



(b)

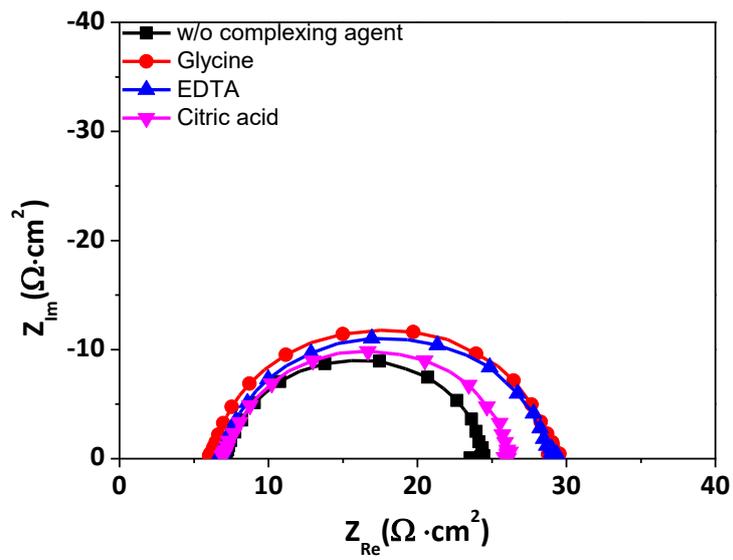


Figure 3.7. (a) Nyquist plots of Co electrode and (b) equivalent circuit in the complexing agent solutions.

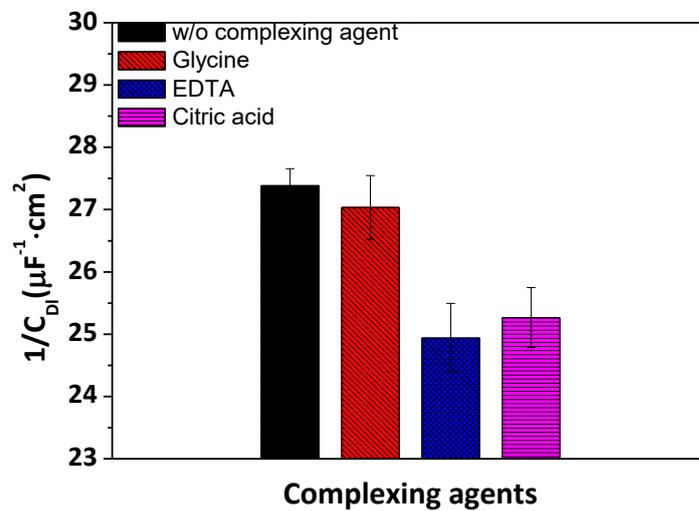


Figure 3.8. Estimated reciprocal value of double layer capacitance for Co electrode in the complexing agent solutions.

### 3.6. 착화제에 따른 코발트 표면 산화 전후 용해 거동 분석

코발트 쿠폰 웨이퍼를 착화제 용액에 5분간 침지한 뒤 용액 내부에 존재하는 코발트 이온의 농도 측정을 통해 코발트 표면에 대한 각각의 착화제의 용해 속도를 확인하였다. 착화제 용액에 침지하기 전 산화를 통해 산화 속도의 영향을 제거하기 위해 코발트 쿠폰 웨이퍼를 0.8wt%  $H_2O_2$ 에 침지하여 사전 산화를 진행하였다. 그림 3.9는 착화제 용액에 대한 ICP-MS 분석을 통한 코발트 농도를 보여주며, 사전 산화 과정 유무에 따른 차이를 도시하였다. 사전 산화 단계가 없을 경우 글라이신에서 착화제 중 가장 높은 코발트 이온 농도인 0.38 ppm/cm<sup>2</sup>를 가짐을 확인하였다. 코발트 이온농도는 글라이신, EDTA (0.26 ppm/cm<sup>2</sup>), 시트르산 (0.09 ppm/cm<sup>2</sup>) 및 착화제가 없는 용액 (0.03 ppm/cm<sup>2</sup>) 의 순서로 감소하였다. 이 결과는 그림 3.6의 추정치와 부합한다. 하지만, 사전 산화된 코발트 쿠폰 웨이퍼를 사용한 경우 EDTA가 가장 높은 코발트 이온 농도 (0.86 ppm/cm<sup>2</sup>)를 갖는 것으로 나타났다. 이 값은 EDTA, 글라이신 (0.62 ppm/cm<sup>2</sup>), 착화제가 없는 용액 (0.07 ppm/cm<sup>2</sup>), 시트르산 (0.06 ppm/cm<sup>2</sup>) 의 순으로 감소하였는데, 이 역시 그림 3.6과 부합한다. 이 경우, 용해된 코발트 이온은 표면 산화보다는 착화합물 형성에 주로 영향을 받았는데, 이는 코발트 표면이 이미 산화된 상태였기 때문이다. 이 경우 착화합물 형성 단계는 표면 산화 속도에 의해 저해되지 않는다. 따라서, 사전 산화 단계를 거친 경우 코발트 이온 농도는 각 착화제의 착화합물 형성 능력에 지배되는 것으로 추정할 수 있다. 이 결과, EDTA가 글라이신보다 뛰어난 착화합물 형성 능력을 가지는 것을 확인하였다. 이는 EDTA가  $Co(OH)_2$ 를 착화합물 형성을 통해 용해하는 능력이 다른 착화제보다 뛰어난 것을 의미하며, 이와 반대로 글라이신은 산화제가 없는 경우 표면 산화를

가속시키는 것으로 나타났다. 그러나 시트르산은 사전 산화 단계 여부에 상관없이 모든 경우에서 낮은 코발트 이온 농도를 보였다. 이는 시트르산이 글라이신과 EDTA에 비해 코발트와 착화합물 형성 능력이 떨어짐을 시사한다. 이에 더하여, 시트르산은 사전 산화 단계를 거친 결과에서 오히려 착화제가 없는 경우보다 더 낮은 코발트 이온 농도를 나타내었다. 이는 코발트(II) 산화물의 추가 산화와 관련이 깊은데, 관련된 내용은 후술한다.

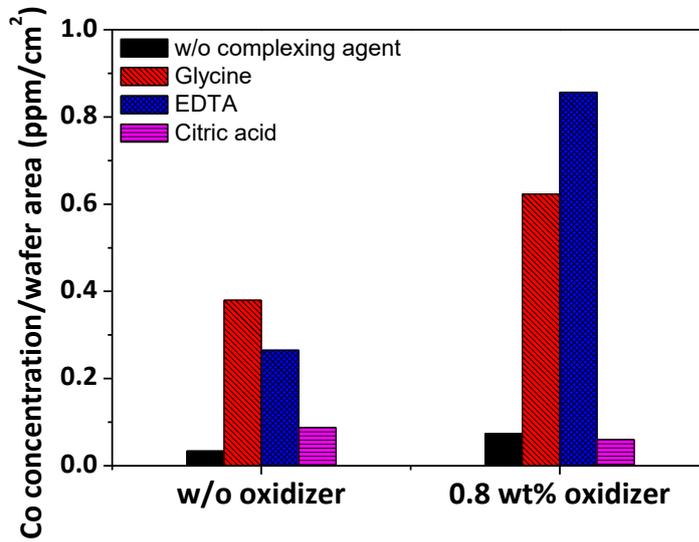


Figure 3.9. ICP-MS result of Co dissolution of surface Co(II) compounds in the complexing agent solutions with and without 0.8 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.7. 착화제에 따른 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 용해 능력 분석

착화제의 종류에 따른 코발트의 용해 능력을 검증하기 위해 각 착화제 용액에 과량의  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 투입하고 침전시킨 후 용해도를 UV-Vis 분광법을 이용하여 측정하였다. 코발트(II) 착화합물의 흡수 스펙트럼을 그림 3.10에 나타내었고, 넓은 흡수 피크가 400 nm와 700 nm 사이에서 확인된다. 이는 코발트의 octahedral d-d transition과 관련이 있는 코발트(II) 착화합물의 특징적인 피크로,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 강한 흡수 피크가 관찰된 500 nm 영역과 동일하다<sup>56, 57</sup>. 실험 결과 EDTA에서 강한 흡수가 관찰되었으나 시트르산에서는 무시할 수 있는 용해도가 검출되었고, 글라이신은 400 nm에서 600 nm 사이 영역에서 약한 흡수를 보인다. 코발트(II) 이온 농도는 비어의 법칙 (Beer's law) 을 사용하여 추정했고, 그 결과를 그림 3.11에 나타내었다. UV-Vis 분광법 데이터를 이용해 계산된 코발트 이온의 농도는 착화제의 용해 능력에 직결된다. EDTA는 착화제 중 가장 큰 농도 (35.2 mM) 를 나타내었고, 이 데이터는 EDTA의 용해 능력이 가장 뛰어난 것을 암시한다. EDTA에 이어 글라이신 (5.1 mM) 과 시트르산 (2 mM) 에서의 농도가 그림 3.11과 같이 나타났다. 표 3.1은 코발트(II) 이온에 대한 각 착화제의 생성 상수를 나타낸다<sup>58</sup>. 생성 상수가 코발트(II) 이온과 착화제가 형성하는 착화합물의 안정성을 나타내는 지표이므로, 이는 각 착화제의 용해 능력과 직접적인 관계를 갖는다. 표 3.1에 따라 이 값은 EDTA, 글라이신 및 시트르산의 순으로 감소하는데, 이는 그림 3.11의 데이터와 부합한다. 따라서 전술한 이유로 EDTA는 뛰어난 용해 능력을 가지며 이로 인해 산화 속도가 글라이신보다 느림에도 불구하고 그림 3.6에서와 같이 글라이신과 유사한 용해 속도를 보일 수 있다.

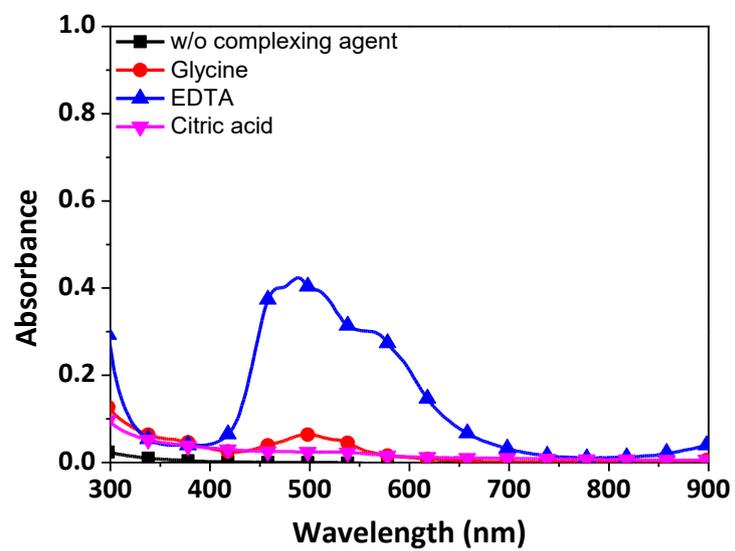


Figure 3.10. UV-Vis spectra of Co(II) compounds in the complexing agent solutions.

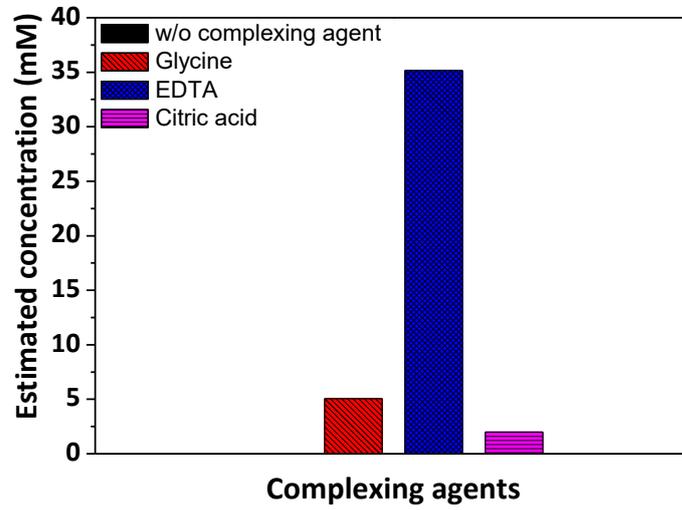


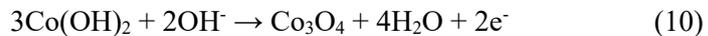
Figure 3.11. Estimated solubility of Co(II) compounds in the complexing agent solutions.

Table 3.1. Formation constants  $\text{Log}K_1$  of Co(II)-glycine, EDTA, and citric acid<sup>58</sup>.

<b>Formation constant</b>	<b>Glycine</b>	<b>EDTA</b>	<b>Citric acid</b>
Log $K_1$ (Co(II))	5.23	16.31	4.8

### 3.8. 착화제에 따른 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 용해 능력 및 표면 손상 분석

코발트 웨이퍼를 착화제 용액에 침지하였을 때 코발트 표면 일부가 간헐적으로 광택을 잃고 진한 회색으로 손상되며 산화막이 관찰되는 현상이 관찰되었는데, 이는 코발트(II) 산화막에서 추가 산화가 일어나는 현상으로 설명될 수 있다.  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 산화 조건에 오랜 시간 존재할 경우, 전기화학적 산화와 유사한 아래 반응을 통한 추가 산화 과정이 발생한다<sup>35, 44, 59</sup>.



코발트(II) 산화막의 추가 산화는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 생성을 야기한다. 이렇게 생성된  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 용해 능력을 각 산화제 조건에서 확인하기 위해 위와 동일하게 UV-Vis 분광법을 사용하였다(그림 3.12). 하지만, 어떤 착화제에서도 용해된 코발트 이온이 없거나 지나치게 미량으로 추정되어 이에 대한 피크를 확인할 수 없었으므로 UV-Vis 분광법으로는  $\text{Co}_3\text{O}_4$  용해 능력을 판별할 수 없었다. 따라서 미량으로 추정되는  $\text{Co}_3\text{O}_4$  용해도를 추정하기 위해 과량의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 투입한 착화제 용액에 대한 ICP-MS 분석을 실시하여 그 결과를 그림 3.13에 도시하였다. 용해도 측정 결과 추정한 바와 같이 무시할 수 있는 양의 코발트 이온만이 관찰되었고, 이 결과는 그림 3.11의 결과와 대조된다. 이처럼  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 는 착화합물에 의해 용해될 수 없음을 전제할 때, 착화제에 의한 표면 손상 역시 위 메커니즘에 의해 설명될 수 있다. 전술한 바와 같이 착화제가 존재하는 조건에서 코발트의 용해는 산화와 착화합물 형성의 두 단계로 구성된다. 두 반응은 동시에 일어나며 서로에게 영향을 미치는데, 용해 속도는 두 반응 중 느린 속도론 (kinetics) 에 걸친 반응에 의해 결정된다. 하지만, 코발트(II)의 착화합물 형성이 지나치게 느려 용해보다도 산화제에 의한 추가 산화가 진행될 경우,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 코발트 표면에 형성되어

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 용해를 저해시킬 수 있으며  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 산화막이 형성될 경우 표면 손상으로 이어진다. 시트르산의 경우 그림 3.9에서 확인되듯 가장 느린 용해 속도를 보이는데, 이 때문에 표면 손상이 그림 3.5에서와 같이 빠르게 일어날 수 있다. 이에 더하여 그림 3.6에서와 같이 산화제와 시트르산이 존재하는 경우 코발트(II)의 농도가 오히려 낮게 측정될 수 있는데, 이는 시트르산의 낮은 용해 능력으로 인한 표면 손상으로 말미암아  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화막 아래에 존재하는  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 추가 용해가 저해되기 때문이다. 해당 표면 손상은 그림 3.14에서 확인할 수 있는데, 글라이신과 EDTA에서는 이 경향이 크게 관찰되지 않지만, 시트르산에서 표면 손상이 크게 진행되어  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화막이 형성되었다.

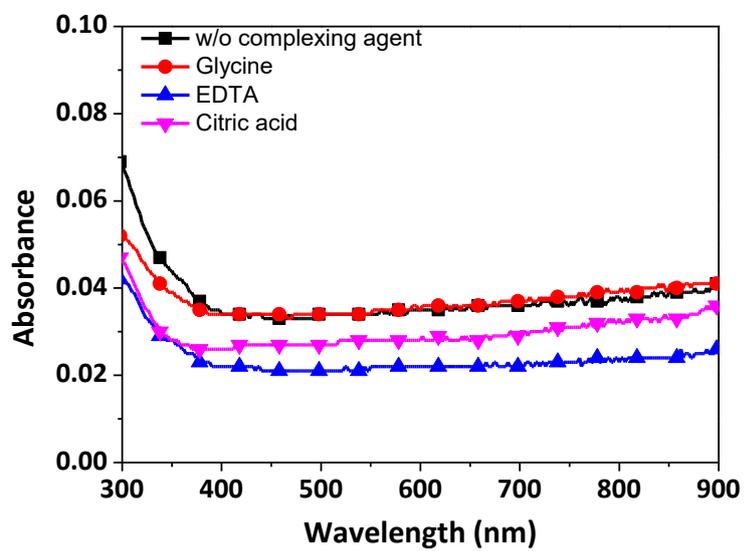


Figure 3.12. UV-Vis spectra of Co(II, III) compounds in the complexing agent solutions.

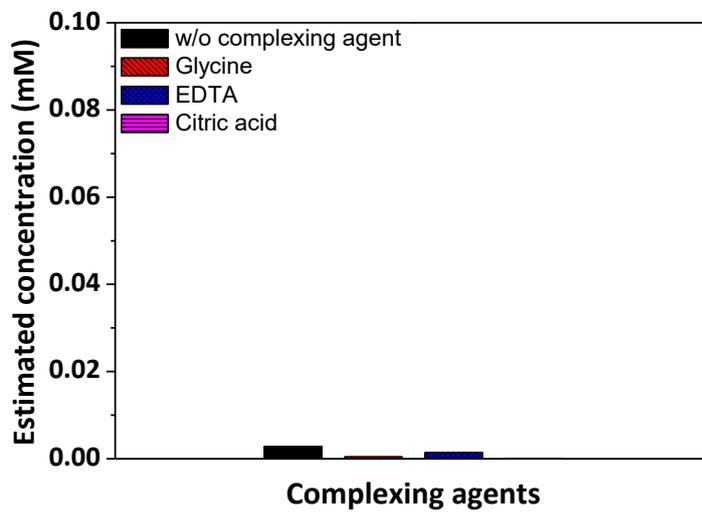


Figure 3.13. ICP-MS result of Co(II, III) compounds in the complexing agent solutions.

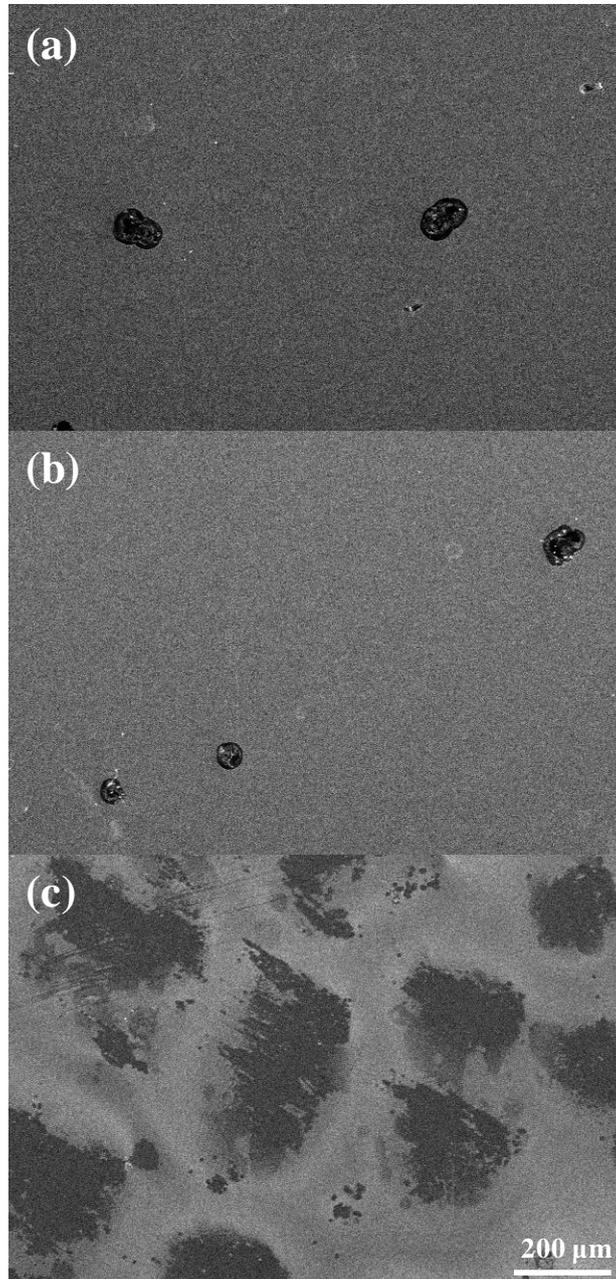


Figure 3.14. Surface SEM images of Co wafer after dipping in the complexing agent solutions containing (a) glycine, (b) EDTA, and (c) citric acid.

### 3.9. 착화제에 따른 코발트의 화학적 조성 및 산화수 분석

착화제와 산화제 조건 하에서 코발트의 화학적 조성을 XPS를 이용하여 분석하였다. 그림 3.15는 Co 2p<sub>1/2</sub> 영역에서의 XPS 스펙트럼 및 피크 분리 (peak deconvolution) 데이터를 나타내며, 그 결과를 0.8 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 존재 유무에 따라 구분하였다. 금속 코발트, 코발트(II) 및 코발트(III)의 상대적인 비율은 Co 2p<sub>3/2</sub> 영역이 아닌 Co 2p<sub>1/2</sub> 영역을 분리하여 계산하였는데, 이는 산소의 L<sub>2</sub>M<sub>23</sub>M<sub>45</sub> Auger 시그널에 의한 왜곡을 방지하기 위함이다<sup>42, 43</sup>. 그림 3.15에 표시된 금속 코발트, 코발트(II) 및 코발트(III)의 피크 위치는 각각 792.4, 796.1, 794 eV 영역에 존재한다<sup>42</sup>. 피크 분리를 통해 계산된 코발트의 화학적 조성의 상대비는 그림 3.16에 도시하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 없는 조건에서 코발트 산화물 (코발트(II) 및 코발트(III)) 은 글라이신에서 가장 높은 비율 (86%) 을 갖는다. 이 결과는 그림 3.7 및 그림 3.8의 EIS 결과와 부합하는데, 그 비율은 글라이신에서 가장 높고 시트르산 (78%) 과 EDTA (68%) 가 그 뒤를 잇는다. 따라서, 글라이신에서 가장 높은 산화물 비율은 코발트 산화 속도가 글라이신에서 가장 빠름을 시사한다. 코발트(III) 산화물의 경우 시트르산에서 비교적 높은 비율 (22%) 로 관찰되었다. 이는 염기 조건의 용액에서 코발트를 오래 침지할 경우 코발트(II) 산화물이 추가로 산화되어 코발트(III)가 되는 현상에서 기인한다<sup>59</sup>. 하지만, 글라이신과 EDTA와 같이 상대적으로 용해 능력이 뛰어난 착화제의 경우 착화합물 형성을 통해 코발트(II) 산화물이 용해되어 추가 산화가 크게 일어나지 않아 각각 9%, 7%의 비율을 가진다. 따라서 높은 코발트(III)의 비율은 전술한 바와 같이 시트르산의 낮은 용해 능력으로 인한 추가 손상의 가능성을 의미한다. 이와 같은 데이터와 비교할 때, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 포함된 조건에서는 코발트의 화학적 조성이

유의미한 차이를 보이지 않는다. 하지만  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 첨가와 관계없이 모든 경우에서 코발트(II) 산화물이 64 ~ 67%의 가장 큰 비중을 가지는데, 이는 산화제가 존재하는 조건에서도 지속적인 산화와 용해가 일어날 수 있음을 의미한다. 종합적으로, 착화제와 산화제의 존재는 전반적인 코발트 표면의 산화와 용해 능력에 영향을 줄 수 있으며, 이로 인해 서로 다른 용해 속도를 야기할 수 있다.

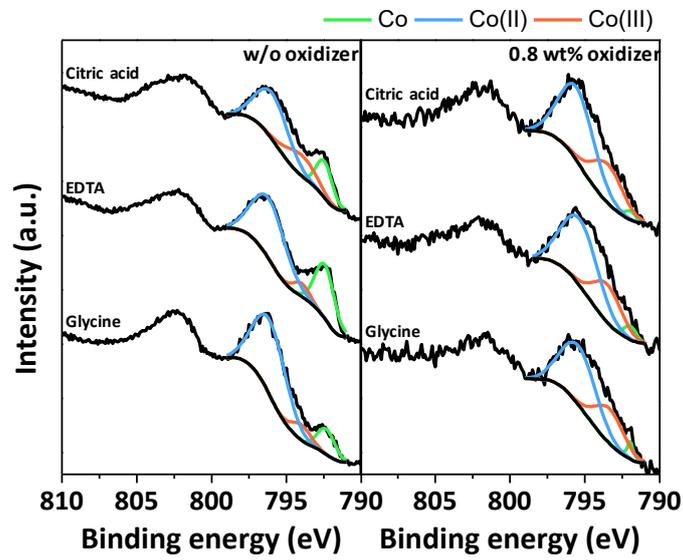


Figure 3.15. XPS results of Co 2p<sub>1/2</sub> region after dipping in the complexing agent solutions.

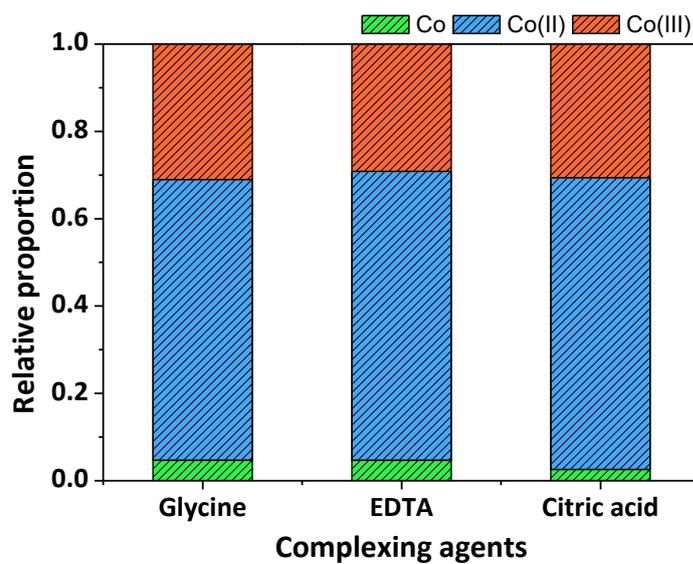
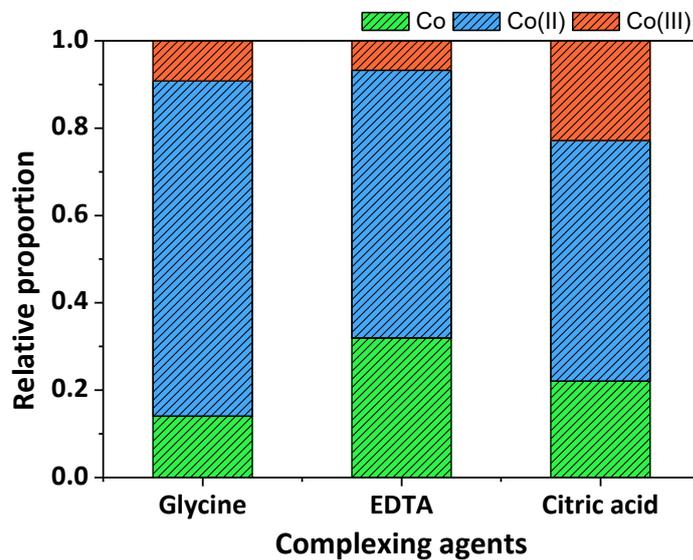


Figure 3.16. Estimated Co, Co(II) and Co(III) proportion after dipping in the complexing agent solutions (a) without and (b) with 0.8 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 제 4 장

---

---

### 결 론

본 연구에서는 연마 후 세정 공정 전반에서 글라이신, EDTA, 시트르산으로 대표되는 착화제의 종류에 따른 코발트의 산화 및 용해 경향의 차이를 확인하기 위한 실험을 진행하였다. CV 분석 결과  $-0.8\text{ V}$ ,  $-0.5\text{ V}$ ,  $0.2\text{ V}$  및  $0.6\text{ V}$  전압 영역 (vs. SCE) 에서 코발트 산화물의 흡착, 코발트(II), 코발트(II, III), 코발트(III) 및 코발트(IV) 산화물의 생성 및 산화가 발생하였다. 이 경향은 착화제의 존재 유무에 따라 차이를 보였는데, 특히 글라이신과 EDTA는 유사한 전류 밀도를 보였으나 시트르산의 경우 코발트(II, III)와 코발트(III) 산화물 형성에 있어 다른 착화제와 큰 차이를 보였다. 이 차이를 확인하기 위해 코발트(II) 수산화물의 결정 구조를 분석한 결과, 시트르산에서 코발트를 산화시킨 경우  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  형태가 형성되었으나 글라이신과 EDTA에서는  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 가 형성됨을 확인할 수 있었고, 이 차이로 인해 추가 산화 경로에 있어 차이가 발생하였다. 세정 공정에 구체적인 영향을 미치는 코발트 표면 용해 속도와 메커니즘에 대한 착화제의 영향을 분석하기 위해 코발트 표면의 면저항을 분석한 결과, 착화제의 존재 유무와 산화제의 존재 유무에 따라 용해 속도에 차이가 발생하였다. 글라이신은 산화제가 없는 상황에서 코발트 표면을  $0.41\text{ nm/min}$ 의 속도로 가장 빠르게 용해시켰고, EDTA는  $0.37\text{ nm/min}$ , 시트르산은  $0.07\text{ nm/min}$ 의 값을 보였다. 하지만 산화제가 존재하는 조건에서는 EDTA가  $1.72\text{ nm/min}$ 으로 가장 큰 용해 속도를 보였으며, 글라이신은  $0.89\text{ nm/min}$ 의 값을 가지며 상대적으로 낮은

속도를 보였다. 시트르산의 경우 표면 산화로 인한 손상이 발생하였다. 이처럼 산화제의 존재 유무와 서로 다른 착화제의 사용은 코발트 표면의 산화 속도와 용해 능력에 미치는 영향에 있어 서로 다른 경향을 보였다. 사전 산화 단계를 추가한 실험에서 역시 사전 산화 전에는 글라이신이 뛰어난 용해 능력을, 사전 산화 단계를 거친 후에는 EDTA가 뛰어난 용해 능력을 가지는 것으로 나타났다. 산화제가 없는 조건에서 가장 빠른 용해 속도를 보인 글라이신은 EIS 분석 결과 가장 두꺼운 산화막을 형성하는 것으로 확인되었고, 시트르산과 EDTA가 뒤를 이었다. 이를 통해 글라이신이 착화합물 형성 전 코발트 표면 산화에 뛰어난 능력을 보임을 추정할 수 있었다. 반대로 EDTA는 이미 산화된 표면과 착화합물을 형성하여 표면을 용해시키는 데 탁월한 성능을 보였다. 이는 다른 착화제보다 뛰어난 EDTA의 착화합물 형성 능력에 따른 결과로, UV-Vis 분광법을 이용해 코발트 착화합물의 용해도를 측정한 결과와 코발트-EDTA의 생성 상수값이 모두 가장 높아 이를 뒷받침하였다. 시트르산은 산화 속도와 용해 능력에 있어 모두 매우 부족한 성능을 갖는 것으로 확인되었다. 코발트(II, III) 산화물은 착화제에 의해 유의미한 정도로 용해되는 경향을 보이지 않았다. 또한 이를 통해 시트르산과 같이 용해 능력이 부족한 경우 용액 내에서 오히려 코발트의 추가 산화가 일어날 수 있고, 그 결과 표면 손상을 야기하는 것으로 확인되었다. XPS를 이용해 금속 코발트, 코발트(II) 및 코발트(III)의 비율을 확인한 결과 산화제가 없을 경우 EIS 결과와 마찬가지로 산화막 두께가 글라이신, 시트르산, EDTA의 순으로 확인되었다. 시트르산의 경우 코발트(III)의 비율이 다른 착화제보다 높은 경향을 보여 시트르산의 부족한 용해 능력에서 기인한 표면 손상을 확인할 수 있었다. 산화제를 도입한 경우

전반적인 비율이 모든 착화제에서 유사했으나, 모두 코발트(II) 산화물이 대부분의 비율을 차지하여 산화제 조건 하에서도 지속적인 산화와 용해는 일어날 수 있음을 확인하였다.

## 참고문헌

---

1. D. Josell, S. H. Brongersma and Z. Tókei, *Annual Review of Materials Research*, **39**, 231 (2009).
2. P. Kapur, J. P. McVittie and K. C. Saraswat, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **49**, 590 (2002).
3. S. Dutta, S. Beyne, A. Gupta, S. Kundu, S. V. Elshocht, H. Bender, G. Jamieson, W. Vandervorst, J. Bömmels, C. J. Wilson, Z. Tókei and C. Adelman, *IEEE Electron Device Letters*, **39**, 731 (2018).
4. A. Materials, (2017).
5. D. Gall, *Journal of Applied Physics*, **119**, 085101 (2016).
6. M. H. v. d. Veen, K. Vandersmissen, D. Dictus, S. Demuynck, R. Liu, X. Bin, P. Nalla, A. Lesniewska, L. Hall, K. Croes, L. Zhao, J. Bömmels, A. Kolics and Z. Tókei, in *2015 IEEE International Interconnect Technology Conference and 2015 IEEE Materials for Advanced Metallization Conference (IITC/MAM)*, p. 25 (2015).
7. M. Wislicenus, R. Liske, L. Gerlich, B. Vasilev and A. Preusse, *Microelectronic Engineering*, **137**, 11 (2015).
8. V. Kamineni, M. Raymond, S. Siddiqui, F. Mont, S. Tsai, C. Niu, A. Labonte, C. Labelle, S. Fan, B. Peethala, P. Adusumilli, R. Patlolla, D. Priyadarshini, Y. Mignot, A. Carr, S. Pancharatnam, J. Shearer, C. Surisetty, J. Arnold, D. Canaperi, B. Haran, H. Jagannathan, F. Chafik and B. L. Herron, in *2016 IEEE International Interconnect Technology Conference / Advanced Metallization Conference (IITC/AMC)*, p. 105 (2016).
9. N. Bekiaris, Z. Wu, H. Ren, M. Naik, J. H. Park, M. Lee, T. H. Ha, W. Hou, J. R. Bakke, M. Gage, Y. Wang and J. Tang, in *2017 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC)*, p. 1 (2017).

10. J. Kelly, J. H. C. Chen, H. Huang, C. K. Hu, E. Liniger, R. Patlolla, B. Peethala, P. Adusumilli, H. Shobha, T. Nogami, T. Spooner, E. Huang, D. Edelstein, D. Canaperi, V. Kamineni, F. Mont and S. Siddiqui, in *2016 IEEE International Interconnect Technology Conference / Advanced Metallization Conference (IITC/AMC)*, p. 40 (2016).
11. H. Kim, V. Kamineni, M. G. Sung and C. Park, Low line resistivity and repeatable metal recess using CVD cobalt reflow, in, Google Patents (2016).
12. A. H. Simon, T. Bolom, C. Niu, F. H. Baumann, C. K. Hu, C. Parks, J. Nag, H. Kim, J. Y. Lee, C. C. Yang, S. Nguyen, H. K. Shobha, T. Nogami, S. Guggilla, J. Ren, D. Sabens and J. F. AuBuchon, in *2013 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, p. 3F.4.1 (2013).
13. N. Hideaki, N. Haruki and I. Akira, *Japanese Journal of Applied Physics*, **49**, 05FC03 (2010).
14. H.-S. Lu, J.-X. Wang, X. Zeng, F. Chen, X.-M. Zhang, W.-J. Zhang and X.-P. Qu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **15**, H97 (2012).
15. H.-S. Lu, X. Zeng, J.-X. Wang, F. Chen and X.-P. Qu, *Journal of The Electrochemical Society*, **159**, C383 (2012).
16. B. C. Peethala, H. P. Amanapu, U. R. K. Lagudu and S. V. Babu, *Journal of The Electrochemical Society*, **159**, H582 (2012).
17. X. Li, G. Pan, C. Wang, X. Guo, P. He and Y. Li, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **5**, P540 (2016).
18. M. C. Turk, X. Shi, D. A. J. Gonyer and D. Roy, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **5**, P88 (2016).
19. R. ePopuri, K. V. Sagi, S. R. Alety, B. C. Peethala, H. Amanapu, R. Patlolla and S. V. Babu, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **6**, P594 (2017).
20. T. Shibata, T. Kusano, K. Harada, K. Takeshita and Y. Kawase, in *ICPT 2017; International Conference on Planarization/CMP Technology*, p. 1 (2017).

21. S. R. Alety, U. R. K. Lagudu, R. Popuri, R. Patlolla, C. V. V. S. Surisetty and S. V. Babu, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **6**, P671 (2017).
22. M. Zhong, S. S. Venkataraman, Y. Lan, Y. Li and D. A. Shipp, *Journal of The Electrochemical Society*, **161**, C138 (2014).
23. B. Varghese, Y. Zhang, L. Dai, V. B. C. Tan, C. T. Lim and C.-H. Sow, *Nano Letters*, **8**, 3226 (2008).
24. H. Chung, S. Kong and D. Kim, *Journal of Nanomaterials*, **2012**, 7 (2012).
25. A. A. Karimpoor, U. Erb, K. T. Aust and G. Palumbo, *Scripta Materialia*, **49**, 651 (2003).
26. P. B. Zantye, A. Kumar and A. K. Sikder, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **45**, 89 (2004).
27. Z.-H. Zhou, Y.-F. Deng and H.-L. Wan, *Crystal Growth & Design*, **5**, 1109 (2005).
28. W. R. Harris, G. McLendon and A. E. Martell, *Journal of the American Chemical Society*, **98**, 8378 (1976).
29. D. Gallant and S. Simard, *Corrosion Science*, **47**, 1810 (2005).
30. L. Jiang, Y. He, Y. Li, Y. Li and J. Luo, *Microelectronic Engineering*, **122**, 82 (2014).
31. N. Schubert, M. Schneider and A. Michealis, *Electrochimica Acta*, **113**, 748 (2013).
32. Y. Ein-Eli and D. Starosvetsky, *Electrochimica Acta*, **52**, 1825 (2007).
33. Y. J. Kim, O. J. Kwon, M. C. Kang and J. J. Kim, *Journal of The Electrochemical Society*, **158**, H190 (2011).
34. J.-W. Lee, M.-C. Kang and J. J. Kim, *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, C827 (2005).
35. K. M. Ismail and W. A. Badawy, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 1303 (2000).
36. W. A. Badawy, F. M. Al-Kharafi and J. R. Al-Ajmi, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 693 (2000).
37. D. Gallant, M. Pézolet and S. Simard, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 6871

(2006).

38. Z. Huang, Y. Zhao, Y. Song, Y. Li, G. Wu, H. Tang and J. Zhao, *RSC Advances*, **6**, 80059 (2016).
39. A. C. Thenuwara, S. L. Shumlas, N. H. Attanayake, Y. V. Aulin, I. G. McKendry, Q. Qiao, Y. Zhu, E. Borguet, M. J. Zdilla and D. R. Strongin, *ACS Catalysis*, **6**, 7739 (2016).
40. Y.-C. Liu, J. A. Koza and J. A. Switzer, *Electrochimica Acta*, **140**, 359 (2014).
41. S. Liu, L. Li, N. A. Patterson and A. Manthiram, *Journal of The Electrochemical Society*, **163**, A150 (2016).
42. A. Foelske and H. H. Strehblow, *Surface and Interface Analysis*, **29**, 548 (2000).
43. A. Foelske and H.-H. Strehblow, *Surface and Interface Analysis*, **34**, 125 (2002).
44. W. K. Behl and J. E. Toni, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **31**, 63 (1971).
45. T. R. Jayaraman, V. K. Venkatesan and H. V. K. Udupa, *Electrochimica Acta*, **20**, 209 (1975).
46. C. A. Gervasi, S. R. Biaggio, J. R. Vilche and A. J. Arvia, *Corrosion Science*, **29**, 427 (1989).
47. D. H. Davies and G. T. Burstein, *Corrosion Science*, **20**, 973 (1980).
48. N. Sato and T. Ohtsuka, *Journal of The Electrochemical Society*, **125**, 1735 (1978).
49. L. D. Burke, M. E. Lyons and O. J. Murphy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **132**, 247 (1982).
50. S. Palmas, F. Ferrara, A. Vacca, M. Mascia and A. M. Polcaro, *Electrochimica Acta*, **53**, 400 (2007).
51. A. M. Abdel-Gaber, M. S. Masoud, E. A. Khalil and E. E. Shehata, *Corrosion Science*, **51**, 3021 (2009).
52. J. E. G. González and J. C. Mirza-Rosca, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **471**, 109 (1999).

53. C. M. Gore, J. O. White, E. D. Wachsman and V. Thangadurai, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 2363 (2014).
54. N. V. Sotskaya and O. V. Dolgikh, *Protection of Metals*, **44**, 479 (2008).
55. O. Ergeneman, K. M. Sivaraman, S. Pané, E. Pellicer, A. Teleki, A. M. Hirt, M. D. Baró and B. J. Nelson, *Electrochimica Acta*, **56**, 1399 (2011).
56. G. Zhu, Y. V. Geletii, P. Kögerler, H. Schilder, J. Song, S. Lense, C. Zhao, K. I. Hardcastle, D. G. Musaev and C. L. Hill, *Dalton Transactions*, **41**, 2084 (2012).
57. M. Yu, D. Xie, K. P. Phan, J. S Enriquez, J. J Luci and E. L Que, *A CoII complex for <sup>19</sup>F MRI-based detection of reactive oxygen species* (2016).
58. J. A. Dean and N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill (1999).
59. P. Benson, G. W. D. Briggs and W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochimica Acta*, **9**, 275 (1964).

## ABSTRACT

---

As the semiconductor process becomes complex and scales down, the high resistivity of conventional W contact has become a significant problem. Researches have been conducted to use Co as a new contact material. Thus, the importance of planarization and cleaning process has been increased to produce a uniform Co contact. In this research, the oxidation of Co and the effect of and complexing agent, which consists of the post-CMP (chemical and mechanical planarization) cleaning process was analyzed. According to the result of electrochemical analysis and X-ray diffraction, there were differences in the oxidation path of Co(II), Co(II,III), and Co(III) in the presence of complexing agent.  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> was formed and oxidized to CoOOH in the presence of glycine and EDTA, whereas  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> was formed and oxidized to Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the condition with citric acid. The oxide layer of Co and solubility was monitored in response to the species of complexing agent which affects the dissolution rate and mechanism during cleaning process. Since the dissolution of Co consists of two different step, oxidation and complexation, an oxidizer was added to remove oxidation rate limitation. As a result, glycine dissolved Co surface faster than the other complexing agents without oxidizer, followed by EDTA and citric acid. In the presence of oxidizer, EDTA showed the fastest dissolution rate. Glycine formed the thickest oxide layer, while EDTA could remove oxidized Co surface by better complexation capability. However, citric acid deteriorated Co surface to Co(III) oxide due to low capability of complexation. As a result, the overall dissolution rate of Co was proportional to the oxidation rate of Co surface and

complexation capability. Glycine showed faster oxidation rate, and EDTA had better complexation capability while citric acid deteriorated Co surface.

Keyword: Cobalt, Post-CMP cleaning process, Complexing agent, Surface oxidation property, Complexation property, Dissolution rate

## 감사의 글

---

대학원 생활 2년 가운데 처음으로 제가 편안하게 쓸 수 있는 지면이 생겼네요. 감사드릴 사람이 많습니다. 길지 않은 2년이라는 시간 동안 저와 함께 하며 물심양면으로 챙겨 주셨던 분들께 감사드립니다. 부족함이 많은 제가 석사과정으로 얻을 수 있었던 가장 의미가 있는 일은, 지금 와서 돌이켜 보면 작은 지식보다도 사람과 함께 할 수 있었던 순간이 아닐까 합니다.

사부님 감사드립니다. 대학원 합격 통지가 난 날, 교수님은 제게 “넌 왜 사부에게 이야기도 없나” 하셨습니다. 교수님의 한 마디에 제가 2년간 나아갈 길이 무엇인지를 깨달았고, 앞선 그 길에서 저를 이끌어 줄 사람이 있다는 사실을 알았습니다. 김재정교수님, 방방 뛰던 저를 사람으로 키워주셔서 감사합니다.

석사 과정 연구와 관련하여 두 분 교수님께 지도를 받았습니다. 끝없이 부족한 제 연구 내용을 내 일처럼 맡아 가르쳐 주시고 이끌어주신 권오중교수님과 임태호교수님 정말 감사드립니다. 혼자 진행했다면 아무것도 할 수 없었을 일을 두 분 교수님께서 챙겨주신 덕에 결실로 이어질 수 있었습니다.

바쁜 시간을 내어 졸업논문 심사에서 아낌없는 지도와 편달을 해 주신 오승모교수님과 김영규교수님께 감사드립니다. 피와 살이 되는 교수님의 말씀을 담아 논문을 고쳤습니다.

연구실에 들어올 때에도 마냥 덩벙대던 제게 어른의 모습이 어떤지를 보여준 함유석박사님. 어찌다 까마득한 후배가 졸업 동기가 된 저를 알게 모르게 신경 써 주셔서 감사해요. 때때로 단 둘이 나누었던 이야기에서 참 많이 배

웠습니다. 앞으로 새로운 직장이 될 회사에서도 잘 해 나가시겠지요. 6년동안 고생 많으셨어요.

학부생으로 아무것도 모르고 철없이 연구를 접한 제 첫 사수가 되어 주신 승연누나. 남들도 다 한다고 하시면서 제 내용을 몇 시간씩 매일 봐주셨는데, 막상 대학원 가서 보니 안 그러셔도 되는데 신경 써 주신 일이었네요. 9층에서 함께 시간을 보내면서 일이나 일이 아닌 일이나 참 감사드릴 일이 많았습니다. 감사해요.

처음에 어색해서 제 소개를 두번이나 드렸는데 잊지 않으시고 놀려 주신 영근이형. 생각해보니 9층 분위기가 차분하다가 형이 올라오시고 나서 활발하게 바뀌었다는 생각이 드네요. 9층 분위기 메이커로서 선배로서 항상 연구실 막내 일 몰래 해서 저 놀게 해 주셔서 감사합니다. 농담이고요. 우리 방을 출근하고 싶은 연구실로 만들어 주셔서 감사해요.

겨울 엠티때 형이 눈산에서 미끄러지는 사진 찍어서 놀리자마자 선배의 발자취를 따라가겠다고 한 말 기억하시는지요 진욱이형. 졸업 논문 연구와 과제 사수로서 제가 안 한 일을 혼자 몰래 밤 새 가며 하고 저한테는 말도 안 해 주셔서 감사합니다. 저도 언젠가 어느 자리에서 사수가 될 텐데, 형만큼 해낼 수 있을지 자신이 없네요.

연구실에서 가장 어색한 사이라고 교수님께 말씀드렸던 명현이형. 사실 제 일 안 어색한데 괜히 말씀드렸다 싶어서 후회가 드네요. 형이 매사에 열심히 하시는 모습 보고 참 연구자의 자세를 많이 배웠습니다. 많이 배웠는데 실천할 열정이 아직 부족하네요. 열정까지도 배울 수 있으면 좋았을 걸 싶습니다. 9층 오실 때마다 챙겨 주셔서 감사해요.

운동 코치 민재형. 우리 연구실에서 제가 연구만큼 배워 간 것이 있다면

운동일 터인데, 참 좋은 탁구 선생님이 되어 주셔서 감사해요. 형 덕분에 살면서 운동 종목으로 처음 우승해 봤어요. 축구도 덕분에 처음 배워보고 운동과 관련해서 추억이 많네요. 술도 더 자주 먹고 싶었는데 자꾸 제가 빠다 보니 졸업까지 와서 죄송합니다. 다음에 한 번 드시지요.

함께 기숙사 살면서 소소하게 자주 이야기 나눈 태영이형. 연구실 막내도 아니신데 함께 일한 기억도 많네요. 일에 있어서 항상 먼저 나서서 술선수범하시는 모습이 참 귀감이 된다고 생각했어요. 함께해 주셔서 감사합니다. 기숙사에서 같이 독일전 보면서 소리지르고 환호한 기억이 오래 남을 것 같아요.

연구자로서의 멋이 무엇인지 보여준 병근이형. 대학원생이 가져야 할 태도를 많이 배웠어요. 고생 많이 하셨습니다. 이제 방장으로 새로 고생 시작하시지만, 예전보다 지금 형 모습이 더 좋다 싶네요. 말 없이 많이 챙겨주시고 나아갈 길에 신경 써주셔서 감사해요. 나중에도 항상 웃는 멋진 남자로 다시 뵈게요.

연구실 입사 동기 정규형님. 참 새파랗게 어린 사람들 사이에서 고생 많이 하셨는데, 앞으로 하실 고생이 더 남았네요. 항상 말동무 해주시고 많이 동생이라도 편하게 잘 챙겨주셔서 감사해요. 형님 보면서 아버지 마음이 이렇구나 싶은 순간순간이 많았어요. 어른이 되는 일을 많이 배우게 해 주셔서 감사합니다.

윤영. 학부 입학할 때 인사 안받아줘서 미안한데, 노래 부르느라 진짜 기억이 안 난다. 연구실 들어오기도 전에 어색한 사이에도 연구실 어두운 면 많이 가르쳐 줘서 고마워. 덕분에 연구실 잘 들어와서 2년 잘 보냈다. 맨날 투덜거리는 거 잘 받아줘서 고맙고 같이 투덜거리려 줘서 고맙네.

김현수. 연구실 컨택하기 전에 물어봤을 때 좋은 면만 잘 골라서 이야기해 줘서 고마워. 덕분에 연구실 잘 들어와서 2년 잘 보냈다. 농담이고, 학부 선배라고 내가 유세부리는 것 잘 참아주고 잘 놀아줘서 고맙네. 영근이형과 다른 의미로 9층 분위기 잘 이끌어줘서 한 해 잘 보냈어.

명경규. 선배인데 맨날 내가 일 같이 하자고 해서 미안했는데, 다른 말 없이 항상 함께 해준 건 고맙긴 한데 자꾸 몰래 혼자 일 하지 마라. 룸메인데 청소도 안하고 코 곤다고 뭐라 해놓고 내가 코 골아서 또 미안하네. 항상 고맙다. 진짜 2년 반 동안 고마웠어.

윤영이나 현수랑 경규는 사실 매일 이야기를 나누다 보니 새삼스럽게 적어야 할 내용이 떠오르지 않네. 앞으로 자주 볼 테니 어떻게 잘 살라는 말은 안 할게. 알아서 잘 지내자.

좋은 연구실 잘 선택한 홍진우. 축하하고, 도망치라고 건넨 말은 농담이야. 잘 생각해 봐.

연구실 처음 왔을 때 가장 선배셨던 명호형. 일 년 동안 방장 고생 많이 하셨어요. 길지 않은 시간이었지만 대학원 생활 잘 가르쳐 주셔서 감사해요. 기숙사에서 함께 치킨 뜯으며 다이어트 다짐이 기억나네요. 다이어트는 성공하셨는지요. 저는 살이 찼답니다.

연구실에서 잠깐 함께 있었던 혜자. 신입생이라 어색할 때 항상 웃으면서 따뜻하게 대해 줘서 고맙네.

제가 괜히 어려워하면서 말씀을 잘 못 드려도 항상 잘 대해 주시던 안나누나. 감사합니다.

연구분야가 비슷해서 많이 여쭙볼 일이 많았던 옥환형님. 참 귀찮아하지 않으시고 잘 챙겨주시고 많이 도와주시고 지켜봐주셔서 감사해요. 고생 많이

하셨습니다.

학부 친구들. 서로 바쁜 터라 자주 보지는 못했지만 이따금 만났을 때 대학원 입학했다니 애뜻한 눈빛 보내주던 그 동정 잊지 않을게. 서로가 서로의 힘이 되어 주어 고맙다.

제철고 친구들. 내가 먼저 학위 땀다. 나아가는 길은 서로 다르지만 다들 잘 살 터이지. 녹두에서 술 한잔 하던 기억, 밤에 전화 받고 뛰어나가던 기억..... 다음에 술 먹자.

작사 동기들. 제대하고 나서도 할 말이 이렇게 많아서 참 좋네. 자주 보는데 바쁜 척 못 가서 미안하고 이제는 꼭 갈게. 앞으로도 자주 보자.

어릴 적입니다. 제가 초등학교 3학년이었을까요, 추운 방 베란다에 장난감이 있어 가지러 갔다가 새까만 표지가 인상적인 책들이 몇 권 있습니다. 새로 산 책인가 싶어 본 제목은, 오늘 다시 찾아보니 “Si 첨가 내열 스테인레스강의 용접특성에 미치는 Sulfur의 영향” 입니다. 세상 어려운 제목인데다 내용마저 어려워 감히 책을 읽어볼 엄두를 내지 못하지만, 호기심에 훑어보던 중 마지막 페이지가 눈에 띕니다. 장남 오성이, 제가 알지도 못하는 책에서 활자로 적힌 제 이름을 처음 봅니다. 아빠가 가족에게 보낸 글입니다. 논문이라는 책을 그 때 처음 보았습니다. 그 시절 저는 한창 과학자의 꿈을 꾸고 있었습니다. 후일 논문을 알게 된 뒤 이것이 과학자가 인류에 남기는 내 이름임을 알았습니다.

시간이 지나고 나이를 먹으며 다시 논문을 잊고 살았습니다. 고등학교에 진학하며 다른 꿈을 꾸기도 했습니다. 하지만 다시 돌아와 이렇게 제 이름이 적힌 논문 말미에 들어갈 감사의 글을 쓰면서, 그 시절을 돌아보니 새로운 감회가 듭니다. 제 자신에게 드는 마음이 아니라, 그때나 지금이나 항상 저를

지켜주신 가족들에 대한 생각입니다. 아직도 그 감사의 글에 담았던 부모님의 마음을 완전히 이해할 수는 없겠지만, 이 글에 부쳐 마음을 전할 수 있지 않을까 합니다.

졸업하고 가족들과 잠깐이나마 함께 있을까 싶었더니 이제 다시 만리타향에 계신 아빠, 졸업하고 엄마랑 함께 찾아 뵈게요. 항상 불안할 때에 비빌 언덕이 되어 주셔서 감사해요. 부족한 제가 이만큼이나 할 수 있게 해 주셔서 감사합니다. 도균아, 이제 나아갈 길이 점점 힘들겠지만 잘 헤낼 수 있을 거야. 힘들 땐 여유를 가질 수 있길 바란다.

감사할 분들이 아직 너무 많음을 알지만, 이만 줄입니다. 저와 함께 해주신 모든 분들께 진심으로 감사드립니다. 마지막으로, 항상 곁에서 응원해주고 믿어 주는 봄이에게 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

2019년 1월

권오성 올림