



<Review Article>

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Surf. Sci. Eng.

Vol.57, No.3, 2024.

<https://doi.org/10.5695/JSSE.2024.57.3.140>

부식 방지제에 따른 코발트의 화학 기계적 연마 특성 및 표면 분석

정은수, 표성규*

중앙대학교 융합공학부

Investigation on the Effect of Corrosion Inhibitor on Removal Rate and Surface Characteristic of Cobalt Chemical Mechanical Polishing

Eun Su Jung, Sung Gyu Pyo*

School of Integrative Engineering, Chung-Ang University, 84, Heukseok-ro, Dongjak-gu, Seoul, 06974, Republic of Korea

(Received 16 April, 2024 ; revised 18 April, 2024 ; accepted 19 April, 2024)

Abstract

As the trend towards miniaturization in semiconductor integration process, the limitations of interconnection metals such as copper, tungsten have become apparent, prompting research into the emergence of new materials like cobalt and emphasizing the importance of studying the corresponding process conditions. During the chemical mechanical polishing (CMP) process, corrosion inhibitors are added to the slurry, forming passivation layers on the cobalt surface, thereby playing a crucial role in controlling the dissolution rate of the metal surface, enhancing both removal rate and selectivity. This review investigates the understanding of the cobalt polishing process and examines the characteristics and behavior of corrosion inhibitors, a type of slurry additive, on the cobalt surface. Among the corrosion inhibitors examined, benzotriazole (BTA), 1,2,4-triazole (TAZ), and potassium oleate (PO) all improved surface characteristics through their interaction with cobalt.

These findings provide important guidelines for selecting corrosion inhibitors to optimize CMP processes for cobalt-based semiconductor materials. Future research should explore combinations of various corrosion inhibitors and the development of new compounds to further enhance the efficiency of semiconductor processes.

Keywords : Chemical Mechanical Polishing; Corrosion Inhibitor; Passivation layer; Slurry.

1. 서 론

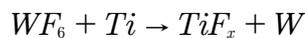
반도체 산업의 지속적인 집적도 향상으로 7 nm 이하의 미세 공정으로 접어들며, BEOL (Back end of line) 공정에서 기존에 사용되던 구리 배선, 텅스텐 기반의 콘택, 확산 방지막을 접목한 구조가 한계

를 맞이하였다[1,2]. 2018년 Intel에서 발표한 10 nm급 배선 공정은 Metal 0 (M0)과 Metal 1 (M1)의 pitch가 40 nm 미만까지 도달하며, 구리 배선의 비저항이 증가하며 electromigration (EM) 수명이 감소하였다[3]. 또한 그에 따라, 구리 배선에 필수인 barrier 층이 차지하는 부피 비율이 커져서 저항이 증가하는 문제가 발생하였다. 이러한 문제를 해결하기 위해 7 nm 이하의 배선 공정에서 코발트가 확산 방지막 또는 구리와 텅스텐을 대체할 차세대 금속을

*Corresponding Author : Sung Gyu Pyo
School of Integrative Engineering, Chung-Ang University
Tel: +82-2-820-5791 ; Fax: +82-2-814-2651
E-mail: sgpyo@cau.ac.kr

로 주목받고 있다[4-6]. Jung et al.은 기존 barrier로서 활용된 TaN/Ta와 TaN/Co를 비교하여, 코발트가 도입된 경우, 약 30% 감소한 두께로 인한 선저항이 10% 감소함을 확인하였고, void 최소화, EM 신뢰성 증가 등 barrier 물질로서 우수함을 보였다[3]. 7 nm 이하의 디바이스 개발에 따라 코발트의 낮은 저항, 고종횡비 패턴에서의 균일한 filling 특성, 표면 위의 구리 전기도금의 용이함 등, 이러한 연구로 배선 물질뿐만 아니라 TaN/Ta를 대신할 확산 방지막으로도 코발트 도입의 필요성이 고려되었다.

화학 기상 증착법 (CVD)으로 증착되어 게이트와 bit line을 연결하는 콘택 (CA) 물질로 사용되는 텅스텐의 경우, 미세화에 따라 응답 시간, 열, 에너지 소모, 장경비의 증가에 따라 seam, void, via contact 저항이 증가하는 문제가 발생하며 한계를 보였다[7,8]. 텅스텐의 산소 게터링 (oxygen gettering)에 의한 contact 저항을 낮추기 위해 Ti liner 층을 CVD 방식으로 증착하는데, 이때 전구체로 사용되는 WF_6 기체가 확산되며 volcano 현상에 의한 defect이 생성되고 아래의 화학식에 의해 설명될 수 있다[9,10].



전구체 기체인 WF_6 과 liner인 Ti와의 반응에 의해 Ti의 부피 증가로 돌출되는 현상이 발생하는데 이러한 현상을 Volcano라고 한다. Volcano 불량에 의해 텅스텐 연마 공정의 시간이 증가하고 콘택 내에서 텅스텐의 면적 감소로 이어져 콘택 저항의 증가가 불가피해진다.

반면에 코발트는 CVD 방식으로 증착하여도 텅

스텐과 달리, volcano 현상이 발생하지 않고, 핵생성막 형성이 필요하지 않고 무전해 도금의 방식으로 Fig.1 (c)와 같이, 고종횡비 패턴을 void 없이 채우는 연구도 다수 진행되고 있다. 결과적으로 코발트가 배선에서 차지하는 부피가 증가하여 선 저항이 감소한다. 반도체 배선의 코발트 콘택의 도입은 Fig.1에 표현되었다. 이와 같은 금속 콘택을 형성할 때, 노드를 분리하기 위해 습식 식각과 화학적 기계적 평탄화, 두 가지 방법이 활용된다. 하지만 코발트 습식 식각의 경우, 코발트의 재흡착 문제와 공정 챔버 내부 오염 문제가 야기되기 때문에, 코발트 화학적 기계적 연마 공정 (chemical mechanical polishing; CMP)가 효율적인 공정으로 주목받았다[13].

CMP 공정은 웨이퍼 표면 연마를 통한 평탄화를 하는 공정으로, 1990년대부터 반도체 공정에 포토리소그래피 공정의 연장선 형태의 보조 공정이었다. 하지만 점차 반도체 집적화와 미세화 트렌드에 따라 하나의 주요 공정으로 자리잡고 있다[14]. 화학적 기계적 연마 공정은 연마 패드와 웨이퍼, 압력, 회전 속도 등의 기계적 요건과 연마제인 슬러리를 사용한 화학적 작용에 의해 기판을 원하는 조건에 맞게 연마하는 공정이다. 그렇기 때문에, 배선 물질의 선택과 더불어, 슬러리 첨가제 선택도 공정 효율에 매우 중요한 영향을 미친다. Fig. 2는 연마 공정의 대표적인 결함인 dishing과 erosion이다. 위 결함들은 막질의 재료에 따른 연마 속도의 차이에 의해 발생한다. Dishing은 슬러리에 의해 화학적으로 분해되며 제거되는 금속보다 liner나 방지막 물질의 연마 속도가 작아서 barrier 막과 절연막 사이에 단차가 형성되는 현상이다. Erosion은 Fig.2에서와 같이

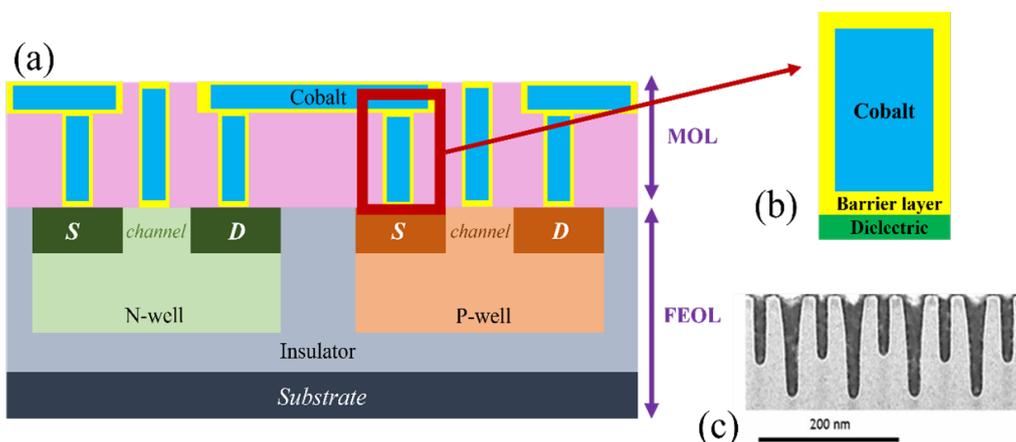


Fig. 1. (a) Cross-section scheme of FEOL and MOL processes in circuits with cobalt, (b) enlarged schematic of Co/barrier/dielectric layer structure from (a), (c) cross-sectional SEM image of bottom-up filled cobalt wafer by electroless plating[12].

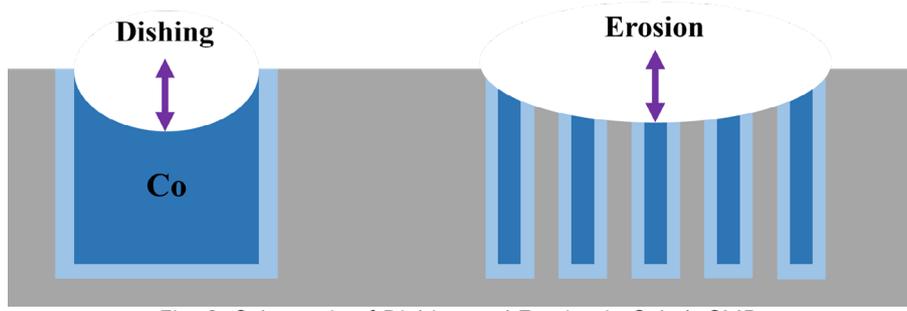


Fig. 2. Schematic of Dishing and Erosion in Cobalt CMP.

패턴 웨이퍼에서 나타나는 결함으로, 연마 압력에 의해 단차가 형성되는 형성으로 헤드 압력 조절을 통해 방지할 수 있다[15]. 이와 같은 연마 압력, 연마 패드, 연마 입자 등의 기계적 공정 요인을 변화하는 것 외에도, 슬러리의 부식 방지제를 통해 표면의 화학적 용해에 의한 부식을 막을 수 있다[16,17]. 또한, 금속 배선 재료와 Ta, TaN, Ti, TiN과 같은 barrier 층이 물리적으로 접촉된 경우에 발생하는 전위차에 의한 산화-환원 반응에 의한 전위차 부식 (galvanic corrosion)도 슬러리의 첨가제에 의해 감소될 수 있다[18].

슬러리의 착화제, 연마 입자, 산화제는 재료의 연마율을 향상하기 위해 필요한 첨가제이고, 부식 방지제는 표면과의 결합으로 부동태 막을 형성하여 필요 이상의 연마나 표면 부식을 방지한다. 연마 슬러리의 부식 첨가제의 가장 대표적인 아졸 (azole)계 물질은 벤조트리아졸 (Benzotriazole, BTA)이다[19,20]. BTA와 같은 부식 방지제는 금속 표면과의 착화합물 등을 형성하는 결합으로 부동태 막을 형성하며 금속 표면 특성을 변화시키며 금속 표면을 보호한다. 본 리뷰에서는 코발트 연마 공정의 슬러리 첨가제 중 부식 방지제의 종류와 부식 방지제의 유무와 농도에 따른 코발트 웨이퍼 표면 변화에 의한 화학적 기계적 연마 공정의 영향에 대해 살펴보고자 한다[21].

2. 본 론

2.1. 화학적 기계적 연마 공정 (CMP, Chemical Mechanical Polishing)

반도체 소자의 소형화와 고집적화에 따라, 나노 단위의 패턴 형성을 위한 포토리소그래피 공정의 정밀함과 난이도가 증가하였다. 미세한 패턴을 형성하기 위해 공정 조건은 분해능 (R)이 증가하는 방향으로 발전하여야 하며, 그는 아래의 수식을

따른다.

$$R = K_1 \frac{\lambda}{NA}$$

R = 분해능, K_1 = 공정에 의한 비례 상수,
 NA = 렌즈의 개구 수, λ = 노광 파장

노광 공정에서 해상도/분해능을 증가하기 위해서 노광 파장은 짧아져야 하고 렌즈의 개구 수는 증가해야 한다. 하지만 초점심도 (DOF, Depth of focus)는 개구 수의 제곱에 반비례하고 노광 파장에 비례하기 때문에, 초점심도와 분해능을 모두 고려하기에는 기술적 어려움이 있다. 그러므로 충분한 초점심도와 초점의 정확도를 확보하기 위해서는 단차를 최소화하고 웨이퍼 표면을 평탄화하는 작업이 필수적이다[22,23]. 뿐만 아니라, Fig. 3에서 나타나듯이, 반도체 칩의 3차원 집적화에 따라 여러 번의 증착 공정을 소화하기 전, 막질의 균일한 평탄성을 확보하는 화학적 기계적 연마 공정은 매우 중요한 단계 중 하나가 되었다 [24].

화학적 기계적 연마 공정은 웨이퍼 표면과 연마 입자, 연마 패드, 컨디셔너, 연마기의 압력, 속도 등과 같은 기계적 영향과 화학적 연마제인 슬러리의 화학적 영향을 통해 박막에 목표하는 선택비, 연마율, 평탄도를 구현하는 공정이다. 이때 슬러리는 산화제(oxidizer), 착화제 (complexing agent), pH 조절제, 초순수와 부식 방지제(corrosion inhibitor) 등을 조성에 맞게 혼합하여 연마 공정 중에 연마 패드 위로 공급된다[25-27]. 연마 공정의 중요성이 강조됨에 따라, FEOL (front-end-of-line), MOL(middle-of-line), BEOL(back-end-of-line)에 모두 활용되고 있다. 트랜지스터를 구현하는 FEOL 공정 중 STI(shallow trench isolation), FinFET(Fin Field Effect Transistor), deep-trench 등의 공

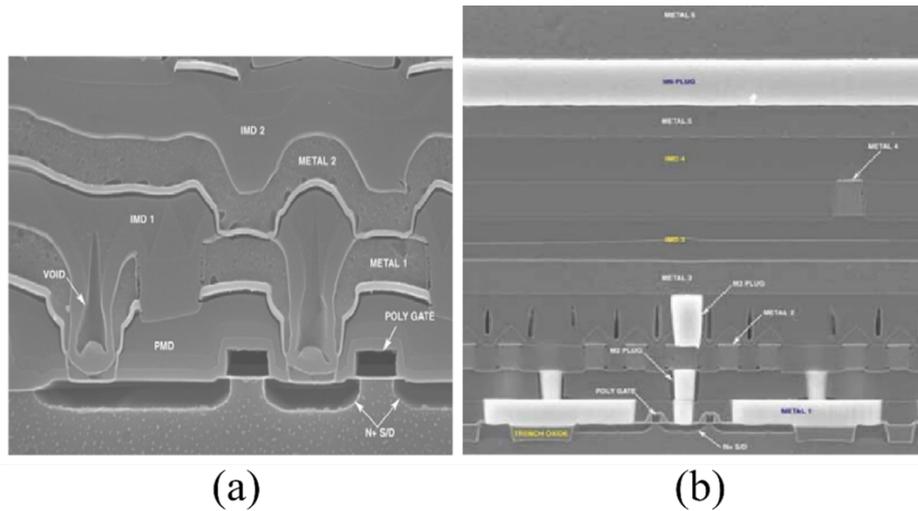


Fig. 3. Cross-sectional image of integrated circuits on the wafer surface (a) with CMP process, (b) without CMP process[24].

공정에서 연마 공정이 활용되고 있고 금속화 공정과 같이 트랜지스터 간의 전기적 연결을 진행하는 MOL 공정과 BEOL 공정에서 위에서 다룬 텅스텐, 구리와 같은 전도성 금속 배선 물질과 절연층을 적층 형태로 구현하며 연마 공정이 활용된다[28,29]. 각 공정 단의 연마 공정에서 요구하는 연마율, 선택비 등이 다르고 반도체 소자의 소형화 트렌드에 따라 새로운 반도체 재료의 등장으로 그에 따른 새로운 공정 조건을 필요로 한다.

Fig.4는 연마 공정 장비의 모식도이며, 패드, 캐리어, 연마 패드의 상태를 최적화하는 컨디셔너, 슬러리와 같은 소모품에 따라, 웨이퍼 캐리어의 압력, 캐리어 회전 속도, 슬러리 양 등의 공정 조건들에 영향을 받는다[30]. Preston et al.은 Preston 상수인 K_p 를 사용하여 막질의 연마율을 웨이퍼와 연마 패드 간의 상대적 압력과 속력의 식으로 표현하였다[31]. 초기에는 유리 연마에 도

입되었지만, 다양한 방식의 연마 기술이 발전하여 연마 압력과 속도의 영향성을 보이는 기본적인 이론으로 고려된다. 이와 같이, 연마 공정은 기계적 연마의 영향이 대부분이며 이를 이해하기 위해 슬러리의 연마 입자의 거동과 연마 패드와 웨이퍼의 마찰에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[32].

연마 공정에서 나노 단위의 직경의 연마 입자와 첨가제, 초순수, 연마 패드가 사용되고 각 요소들이 웨이퍼와의 물리적 접촉과 화학적 작용을 하며 다양한 오염 입자와 이로 인한 웨이퍼 표면의 스크래치와 같은 defect이 발생한다[33,34]. Oliver는 연마 공정에서 발생할 수 있는 결함(조대 입자, 유기 오염물, 표면 부식, 스크래치 등)과 웨이퍼 위 구현된 소자에 미치는 영향과 세정 및 해결 방안을 나타냈다[34]. 슬러리, 연마 패드 잔존물과 박막이 마모되며 발생한 입자가 발생하여 이는 웨이퍼 패턴의 shorting이나 open을 유발하

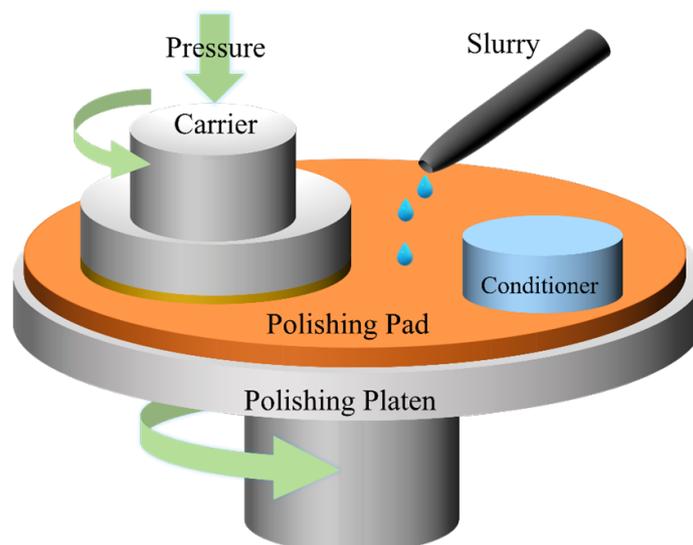


Fig. 4. Schematic of CMP equipment.

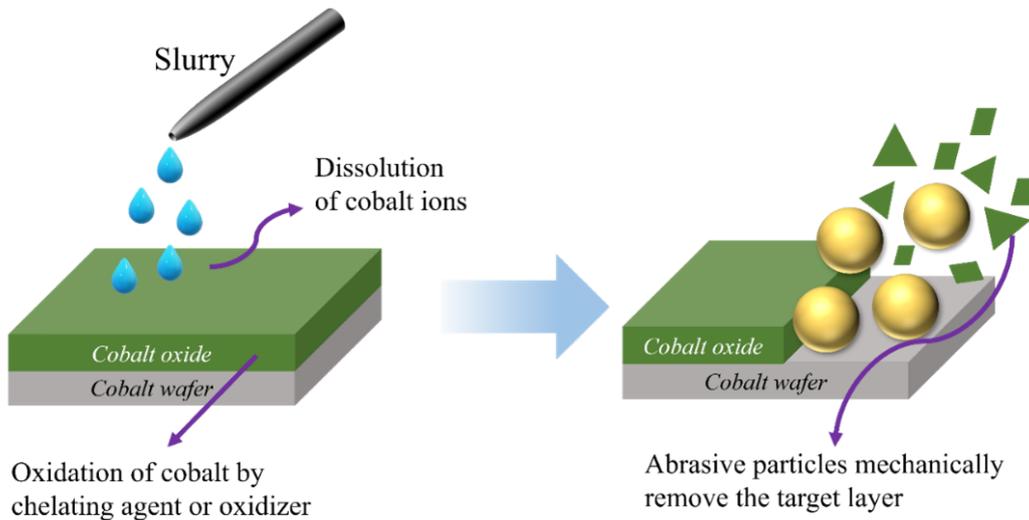


Fig. 5. Cobalt removal mechanism by slurry during cobalt CMP process.

여 이후의 포토리소그래피 공정 실패의 요인이 된다. 또한 웨이퍼 표면의 스크래치는 이후 디바이스 불량을 유발하여 공정 수율에 영향을 준다[35-37]. 따라서 연마 공정에 의해 발생한 결함을 제거하는 post-CMP 세정 공정, 다이아몬드 컨디셔너를 이용한 패드 컨디셔닝[38], 결함을 최소화하는 슬러리 첨가제와 조성 등이 매우 강조되고 있다 [39,40].

2.2. 화학적 기계적 연마 공정의 슬러리 첨가제

Fig. 4에서 나타난 것과 같이, 연마제인 슬러리는 연마 공정 중에 연마 패드 위로 일정량 공급되며, 슬러리의 화학 성분과 연마 입자를 웨이퍼 전체에 지속적으로 공급하여 웨이퍼 위의 반응층을 제거하는 역할을 한다. 연마 대상인 재료의 특성에 따라, 연마 과정에서 서로 다른 재료와 조성의 슬러리가 요구된다. 따라서 연마 공정 중 슬러리의 반응을 예측하기 위해서는 슬러리의 각 첨가제의 특성과 필요성을 이해하는 것이 중요하다 [41,42]. 슬러리의 대표적인 첨가제는 아래의 세부 항목과 같이; 연마 입자, 착화제, 산화제, 부식 방지제가 있고, KOH와 같은 pH 조절제와 용액을 농도에 맞게 구성하기 위한 초순수도 포함된다. Fig.5는 금속 연마 공정에서 슬러리에 의한 물질의 연마/제거 메커니즘의 도식이다. 연마 공정 중, 박막인 코발트의 제거는 일반적으로 착화제, 산화제 및 부식 억제제의 화학적 적용에 의해 제어되고 연마 입자에 의해 제거된다. 착화제에 의해 코발트 표면이 Co^{2+} 형태로 착화되며, 산화제에 의해 코발트보다 기계적 강도가 약한 산화 코발트

층이 형성된다. 이러한 산화 코발트막은 부식을 억제하는 보호막의 역할을 하지만 이는 완전히 고른 표면을 형성하지 못하기 때문에 부식 방지제는 필수적이다[43].

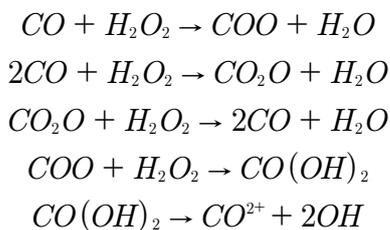
2.2.1. 연마입자

연마 입자는 박막 재료에 따라 실리카 (SiO_2), 알루미나 (Al_2O_3), 세리아 (CeO_2), 지르코니아 (ZrO_2) 등 높은 강도와 안정성을 가진 다양한 입자가 사용된다[44,45]. 연마 장비에 의해 공급된 슬러리 입자가 웨이퍼 전체적으로 분산되며 웨이퍼가 압력과 회전에 의해 연마 입자와의 마찰로 박막이 제거된다. 연마 입자는 수 십~수 백 nm의 직경을 가지며 Luo et al.은 웨이퍼-연마 입자-연마 패드 사이의 기계적 작용과 연마 입자의 직경 분포와 박막 연마율 사이의 관계성을 보이며, 이를 통해 연마 입자의 크기와 함량은 박막 제거율에 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있다[46]. 연마 입자와 재료 제거율은 웨이퍼와 연마 입자의 접촉 영역을 통해 해석될 수 있으며, Basim et al.에 의해 접촉 영역, 연마 입자의 농도, 연마 입자의 직경과 재료 제거율에 관계가 있음을 확인할 수 있다[47]. 연마 입자의 농도가 증가함에 따라 연마율이 증가하는 것을 통해 낮은 농도에서 재료의 연마율은 화학적 작용에 크게 의존함을 알 수 있다. 그리고 농도가 증가함에 따라, 연마율에 대한 연마 입자의 기계적 작용에 대한 의존성도 증가함을 알 수 있다. 하지만 농도 증가함에 따라 연마율의 증가 폭이 감소하는 지점에서는 연마 입자와 접촉 영역이 최대치에 도달하여 큰 영향을 주

지 못하는 것을 확인할 수 있다. 위의 세 가지 요소가 연마 입자와 연마율 관계에서 드러나는 대표적인 구간이다.

2.2.2. 산화제

슬러리의 산화제는 금속 표면을 산화하여 양이온 형태로 만들고, 착화제로 사용되는 카르복실음이온이 금속 이온과 반응하여 금속보다 물리적으로 무르고 제거하기 쉬운 형태의 산화막을 형성하는 역할을 한다[48,49]. 또한 산화제의 종류에 따라 형성되는 금속 이온의 산화 수가 결정되며 이에 따라 형성되는 코발트 산화막은 $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , CoOOH 등 다양하며 산화막의 특성을 조절할 수 있다[50]. 박막 표면의 볼록한 부분은 기계적으로 연마되고 오목한 부분은 산화제의 의한 산화막 형성으로 과한 연마로부터 보호되어 불균일한 표면에 의한 연마율 차이를 제어하는 역할을 하여 산화제는 필수불가결하다. 또한, 산화제는 착화제와 함께 금속 표면의 이온화 속도를 촉진하여 금속의 연마 속도를 증가하여 공정 효율성을 최대화한다[51]. 대표적으로 사용되는 산화제는 H_2O_2 , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 등이며 박막의 종류에 따라 재료 제거율을 극대화하기 위해 다양하게 선택된다[52]. 그중, H_2O_2 는 저렴한 가격과 H_2O_2 의 라디칼인 OH의 높은 산화력으로 현업에 적용되어 오랜 기간동안 구리 연마공정에 산화제로서 사용되어오고 아래의 화학식을 통해 코발트 표면을 산화한다[53].



Du et al.은 슬러리의 산화제로 H_2O_2 를 채택하여, H_2O_2 의 농도가 1wt%까지 점차 증가함에 따라 구리 박막의 연마율이 증가함을 보였으며, 그 이상의 농도에서는 전기화학적으로 산화 구리막이 연마를 방지하여 연마율에 감소함을 보였다[49].

2.2.3. 착화제

금속 연마 공정 중, 금속 박막 표면은 산화제에

의해 산화되어 표면이 다공성 형태의 산화막이 형성된다. 이러한 산화막은 연마 패드와 연마 입자의 압력과 회전 속도에 의해 쉽게 가수 분해되어 제거된다[54]. 착화제는 산화제에 의해 표면에 형성된 금속 이온과 가용성 착화물을 형성하여 금속 이온의 표면 재증착을 막아 박막의 제거를 가속화하는 역할을 하여 연마율에 가장 많은 영향을 끼치는 물질이다. 착화제 물질로 글라이신, 시트르산, FA/O, 옥실산 등의 아미노산과 유기산 물질이 사용된다[55,56]. 글라이신, 시트르산은 대표적인 아미노산 계열의 착화제로 금속 연마 공정에 사용된다[57]. Byun et al.은 글라이신과 시트르산을 착화제로서 비교하여 코발트 기판의 표면 변화를 관찰하여 최적의 착화제로 글라이신이 적합함을 발표했다[58]. 착화제의 농도가 증가함에 따라 코발트 연마율이 증가하였고, 이는 코발트 표면에서 용해되는 코발트 이온의 산화 수와 이에 따른 착화물의 농도가 달라지기 때문이다.

2.2.4. 부식 방지제

금속 박막의 높은 연마율을 확보하기 위해서는 금속 표면의 용해 속도가 결정적이기 때문에 연마 공정의 슬러리는 금속 표면의 빠른 용해를 위한 조성으로 구성되어 표면 품질 저하, 미세 구멍이 생성, 국부적인 식각과 같은 문제가 불가피하게 초래된다[59,60]. 무엇보다 코발트의 기계적 강도는 5.0 Mohs로, 기존의 구리의 기계적 강도인 3.0 Mohs보다 높아 보다 강한 반응성을 가진 고농도의 착화제와 산화제를 선택하게 되며, 위의 문제들이 심화되었다. 이러한 문제들을 해결하기 위해, 재료 연마율이 감소함에도 슬러리에는 벤조트리아졸과 같은 부식 방지제가 사용된다. 부식 방지제는 착화제와 산화제에 의해 양이온화된 금속 이온과 금속-복합체 막을 형성하여 표면을 보호하고 연마율과 선택비를 조절한다[61]. 대부분의 부식 방지제는 높은 알칼리도와 전자 밀도를 가진 N, O, S, P 원자를 포함한 유기 혼합물이다. 부식 방지제는 이처럼 금속 표면과의 반응으로 부동태 막을 형성하기 때문에, 금속 표면 분석을 통해 부식 방지제의 거동과 반응성을 평가할 수 있다[62].

2.3. 부식 방지제의 종류

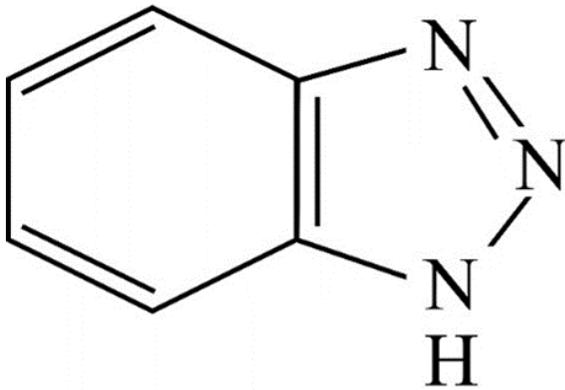


Fig. 6. Structure of Benzotriazole.

2.3.1. 벤조트리아졸 (BTA, Benzotriazole)

슬러리의 대표적인 부식 방지제는 아졸 (azole) 계의 벤조트리아졸 (BTA)이다. BTA는 아래의 Fig. 6와 같이 벤젠 고리와 1,2,4-트리아졸 고리가 연결된 이환식 질소 함유 화합물로, 구리, 은과 같은 금속 장비의 부식 억제 재료로 널리 사용된다. BTA의 질소는 코발트 표면에 흡착하여 코발트의 추가 부식을 억제하는 부동태 막을 형성하고 농도 조절을 통해 높은 연마율과 더불어 표면 거칠기를 감소하는 역할을 한다[62]. Xue et al.은 BTAH가 산화 구리 박막에서 보다 구리 박막에서 더 빠르게 Cu-BTA 형태의 부동태 막을 형성하는 것을 확인하여 BTA가 금속 연마 공정에 적합함을 확인하였다[63].

하지만 BTA에 의해 형성된 Co-BTA 부동태 막은 높은 안정성과 강도를 지니고 있다는 장점이 있지만 코발트의 연마를 막는 문제를 가지고 이후 세정 공정을 통해서 쉽게 제거되지 않는다. 또한, 부동태 막을 형성하지 못한 여분의 BTA는 웨이퍼 표면을 소수성 형태로 만들며 물 자국과 이후 증착되는 막의 접착력을 저하시킨다[64,65]. 그에 따라 TT-LYK와 같은 분자 구조를 바꾼 새로운 물질들이 개발되고, 연마 공정 이후의 세정 공정에 대한 연구가 진행되고 있다.

2.3.2. 1,2,4-트리아졸 (TAZ, 1,2,4-triazole)

1,2,4-트리아졸 (TAZ)은 아졸계 물질로 BTA에 비해 낮은 독성을 지니고 높은 용해도를 가지는 방향족 물질이다. BTA는 pH 3.0~7.0 정도의 용액에서 양호한 용해도를 가지며 염기성의 슬러리에서는 낮은 용해도의 문제를 가지므로 TAZ는 용액 형태의 소모품으로 사용되기에 더 적합하다[65]. Jiang et al.은 동일 조건에서의 연마 공정

에서 BTA과 TAZ의 부식 방지 성능을 비교 평가하였고 그 결과, 45 mM의 TAZ가 2 mM의 BTA와 동일한 부식 억제 및 표면 보호 효과를 나타내는 것을 확인하였다[66]. 이처럼 저농도의 TAZ는 낮은 부식 억제 효과를 가진다는 단점이 있어 고농도의 TAZ가 필요하다는 단점이 있다. TAZ의 표면 부식 효과를 개선하기 위해 분자 구조를 바꿔 3-아미노-1,2,4-트리아졸 (ATA), 3,5-다이아미노-1,2,4-트리아졸(DAT)과 같은 새로운 부식 억제제가 사용되기도 한다. Li et al.은 TAZ, ATA, DAT의 표면 부식 억제 효과를 비교하였고, 세 종류 모두 금속 표면과 평행한 형태로 결합을 하여 표면을 보호하고 DAT, ATA, TAZ 순서로 표면 부식 억제 효과가 높았다[68]. Zhong et al.과 Alety et al.은 TAZ를 사용하여 연마 공정의 슬러리와 연마 공정 이후 세정 공정의 세정 용액을 제조하였다. 그 결과, 다른 부식 억제제에 비해 구리와 코발트, 확산 방지막 물질 간의 전위차 부식 억제 능력이 TAZ가 가장 뛰어났다는 것을 확인할 수 있었다[69,70].

하지만 TAZ은 BTA와 마찬가지로 잔류하여 오염 입자를 생성하여 이는 이후 전기적 특성을 저하시켜 이후 세정 공정이 필요하다. 하지만 TAZ의 잔류 입자는 BTA의 잔류 입자에 비해 결합 에너지가 작고 친수성이기 때문에 쉽게 제거된다[71].

2.3.3. 올레산 칼륨 (Potassium Oleate, PO)

올레산 칼륨 (PO)은 긴 소수성 사슬과 친수성 카르복실레이트 말단 기능을 가진 구조로 계면 활성제로 채택이 되어 연구되었고 현재 세정 용액의 부식 억제제로 주목을 받고 있다. Popuri et al.은 코발트 기판에 대한 TAZ와 PO의 부식 억제 특성을 평가한 결과, PO를 사용한 경우의 표면의 거칠기가 낮고 연마 공정의 오염물 입자의 개수가 적었다[72,73]. PO는 계면 활성제로의 부가적인 첨가제로 처음에 연구되었고, 현재는 코발트 연마 공정의 슬러리와 세정 용액의 부식 방지제로서 사용된다. PO는 코발트 표면에 대한 부식/용해 속도 (SER 또는 DR)를 최소화하며, 코발트 연마율을 저하하는 영향성은 다른 부식 방지제에 비해 적다[72-76]. 또한, 형성된 Co-PO 착화물은 Co-BTA에 비해 안정되며 강한 부식 억제 효과를 가지며, 이후 세정 용액에 의해 쉽게 용해되며 제거된다[76].

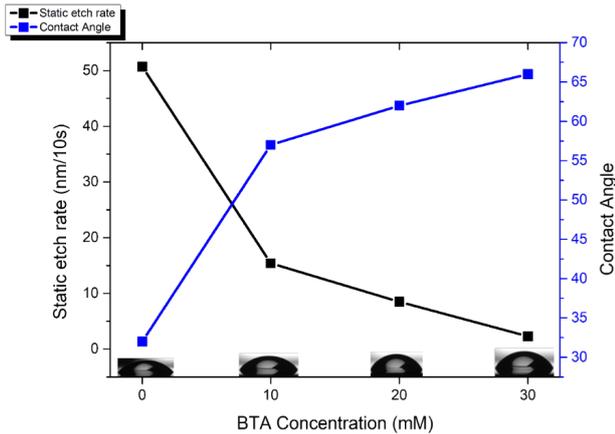


Fig. 7. Contact angle of cobalt wafer dipped in 1wt% glycine with 0 ~ 30 mM of BTA .

3. 부식 방지제에 의한 코발트 기판 표면 변화

3.1. 부식 방지제 contact angle 변화

부식 방지제의 코발트 표면의 흡착은 표면의 접촉각 변화를 통해 특성화될 수 있다. 이는 부식 방지제와 금속 이온의 착화물이 소수성이기 때문에 접촉각의 변화를 통해 착화물로 형성된 부동태 막의 거동을 확인할 수 있다. Fig. 7은 1wt%의 글라이신 용액에 0, 10, 20, 30 mM의 BTA를 첨가한 용액에 코발트 기판을 1분간 반응시킨 후, 초순수와 코발트 기판의 접촉각을 나타낸 결과이다. 코발트 웨이퍼의 접촉각은 51.4° 이고, 착화제와 반응한 코발트 웨이퍼는 자연 산화막이 제거되며 접촉각이 감소한 33.7° 이다. BTA를 10 mM씩 증가시키며 따라, 58.6°, 61.8°, 67.2°로 점차 증가하며 코발트 표면은 Co-BTA 착화물이 충분히 형성된 부동태 막에 의해 소수성이 되었음을 확인하였다.

Sun et al.은 코발트 기판을 PO와 착화제인 시트르산과 반응시켜 접촉각 분석을 진행하였다 [76]. 그 결과, 0.5 mM씩 PO의 농도를 증가시켜 접촉각을 분석한 결과, 78°, 82°, 86°로 BTA에 비해 작은 농도로 강한 소수성이 되었고 2 mM 이상부터는 6 mM에 도달할 때까지 89°로 유지되는 것을 확인하였다. Zhang et al.은 구리 기판의 TAZ 영향을 접촉각 분석을 통해 표면 부식 효과를 확인하였다[77]. 30 mM TAZ과 구리 기판을 반응한 결과, 68.2° 로 비교적 낮은 소수성 형태를 지니는 것을 확인하였다. 이러한 접촉각 변화를 통해 부동태 막의 형성과 흡착을 확인할 수 있다.

3.2. 부식 방지제 농도별 RR, SER

착화제와 산화제는 금속 표면을 산화시키며 금속을 양이온으로 용해하며 연마에 영향을 주지만, 높은 반응성으로 표면을 손상하여 부식 방지제를 사용한다. 하지만 부식 방지제는 표면에 부동태 막을 형성하며 금속 표면과 착화제, 산화제와의 반응을 방해하여 금속 연마율과 부식의 속도를 나타내는 RR, SER가 감소하게 된다. 그렇기 때문에 표면 과다 부식을 억제하면서도, 높은 연마율을 유지할 수 있는 부식 방지제의 농도와 조성 조건을 확립하는 것이 중요하다[78]. 연마율 (RR)은 슬러리를 사용하여 연마 공정을 거친 후, 두께 변화를 통해 공정 시간에 따른 금속 제거량에 대한 비율을 나타낸 것이고, 부식 속도 (SER)는 용액과 금속 표면과의 반응만으로 발생하는 표면 부식을 통한 두께 변화를 나타낸 것이다.

Ranaweera et al.은 코발트 연마 공정을 PO와 과황산 암모늄의 슬러리와 함께 진행하여 PO 농

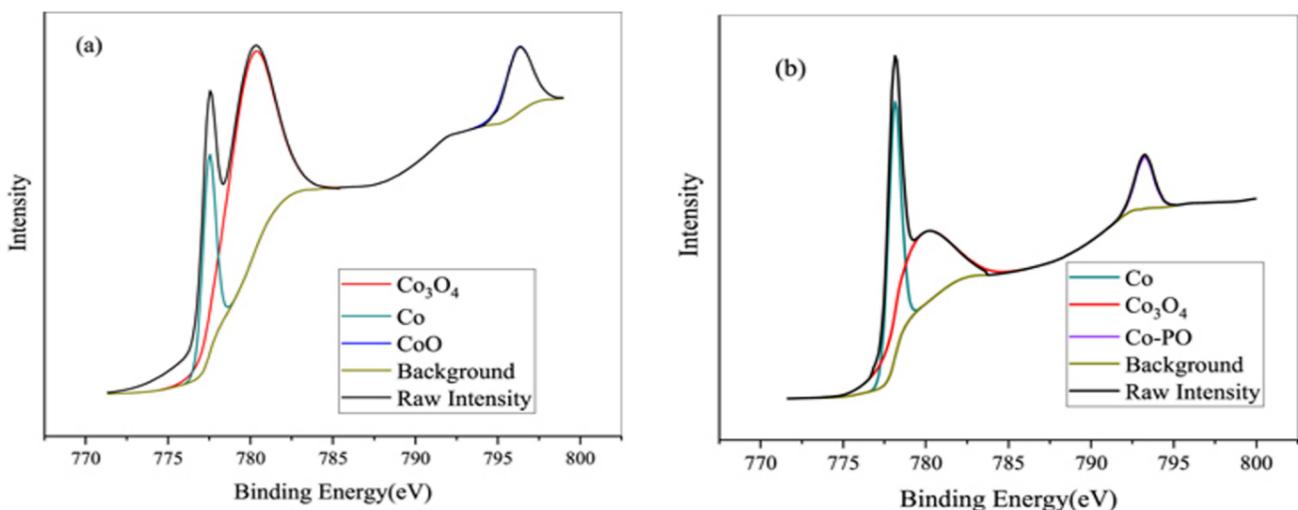


Fig. 8. XPS spectra of cobalt substrate treated with (a) citric acid, (b) citric acid + 2 mM PO[76]

도에 따른 코발트 연마율을 분석하였다. 0.3 mM의 PO의 경우, 연마율이 50nm/min 이하로 매우 낮았고 이는 표면에 형성된 Co-PO 층에 의해 표면이 보호된 것이다. 하지만 0.05 mM의 PO에서는 1000nm/min의 연마율로 dishing이 발생한 과도한 연마가 일어난 것을 확인하였다.[73] 또한, Zhang et al.에 의하면, 구리 연마율에 대한 TAZ의 영향성을 평가한 결과, TAZ의 농도가 10 mM 씩 증가함에 따라 연마율이 410 nm/min에서 점차 감소하여, 50 mM에서는 300 nm/min을 도달하였음을 확인하였다[77]. 또한 표면 용해 속도 (SER)의 경우, 10mM의 BTA만으로도 0 nm/min에 수렴할 정도의 높은 용해 억제 효과를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 연마 공정의 방향성은 새로운 금속 배선의 등장에 따라, 그 재료에 맞는 높은 연마율을 확보하되, 슬러리에 의한 표면 부식을 막아야 하기 때문에 그에 맞는 슬러리 조성 특히, 부식 방지제의 선택과 연구의 중요성이 강조되고 있다.

3.3. 부식 방지제 이후 XPS 분석

코발트 기판의 성분 분석을 통해 부식 방지제와 반응하여 형성된 표면의 부동태 막을 확인할 수 있다. Fig. 8은 시트르산과 PO와 반응한 코발트 기판에 대한 XPS 분석을 진행한 결과이다[76]. Fig. 8(a)의 경우, 시트르산에 침지한 코발트 기판의 구성 요소로, Co_3O_4 , Co 및 CoO로 각각의 결합 에너지는 780.1 eV, 777.8 eV, 796.4 eV이다. 이 경우에는 코발트 표면이 코발트와 산화막으로 구성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 8(b)의 경우에는, PO와의 반응으로 778.1 eV, 780.7 eV, 793.34 eV의 결합 에너지를 가진 3개의 피크가 확인되며, 793 eV대의 peak은 Co-PO 복합체이다. Joo et al.은 BTA 농도 (0.0 wt% ~ 0.5wt%)에 따라 형성된 슬러리 용액에 침지한 구리 기판에 대한 XPS 분석을 진행하였다[81]. 그 결과, BTA의 함량이 증가함에 따라 약 400 eV에 위치한 질소 피크의 높이가 비례해서 증가하는 것을 확인하였다. 이를 통해 Co-BTA 착화물이 형성되었음을 확인할 수 있다. XPS 스펙트럼 외에도 XRD, FTIR 등 성분 분석이 가능한 장비들을 통해 반응 전 후에 형성된 반응 층의 성분과 조성을 분석할 수 있다[58].

4. 결 론

본 리뷰에서는 다양한 부식 방지제의 특성과 그들이 코발트 기판의 화학 기계적 연마(CMP) 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 부식 방지제는 CMP 공정 중에 슬러리에 첨가되어 코발트 표면에 부동태 막을 형성하며, 이는 금속 표면의 용해 속도를 조절하여 연마율과 선택성을 향상시키는 중요한 역할을 한다. 본 연구에서 검토한 부식 방지제 중 벤조트리아졸(BTA), 1,2,4-트리아졸(TAZ), 그리고 올레산 칼륨(PO)은 모두 코발트와의 반응을 통해 표면 특성을 개선하였다. 특히, PO는 우수한 부식 억제 효과와 더불어 코발트 CMP 후 세정 공정에서도 효과적인 성능을 보였다.

이러한 결과는 코발트 기반의 반도체 소재에서 CMP 공정의 최적화를 위한 부식 방지제 선택에 중요한 지침을 제공한다. 또한, 부식 방지제의 조성과 농도를 조절함으로써 연마율을 최적화하고, 고집적 반도체 제조에서 요구되는 높은 수준의 표면 품질을 달성할 수 있을 것이다. 앞으로의 연구에서는 다양한 부식 방지제의 조합과 새로운 화합물의 개발이 이루어져야 할 것이며, 이는 반도체 공정의 효율성을 더욱 향상시킬 수 있는 가능성을 열어줄 것으로 기대한다.

References

- [1] D. Josell, S. H. Brongersma, Z. Tokei, Size-dependent resistivity in nanoscale interconnects, *Annual Review of Materials Research*, 39 (2009) 231-254.
- [2] M. Wislicenus, R. Liske, L. Gerlich, B. Vasilev, A. Preusse, Cobalt advanced barrier metallization: A resistivity composition analysis, *Microelectronic Engineering*, 137 (2015) 11-15.
- [3] H.K. Jung, H.B. Lee, M. Tsukasa, E. Jung, J.H. Yun, J.M. Lee, G.H. Choi, S. Choi, C. Chung, Formation of highly reliable Cu/low-k interconnects by using CVD Co barrier in dual damascene structures, 2011 International Reliability Physics Symposium, IEEE, (2011) 3E. 2.1-3E. 2.5.

- [4] A. Pacco, Y. Akanishi, Q.T. Le, E. Kesters, G. Murdoch, F. Holsteyns, Controlled cobalt recess for advanced interconnect metallization, *Microelectronic Engineering*, 217 (2019) 111131.
- [5] D. Choi, Potential of ruthenium and cobalt as next-generation semiconductor interconnects, *Korean Journal of metals and materials*, 56 (2018) 605-610.
- [6] F. Griggio, J. Palmer, F. Pan, N. Toledo, A. Schmitz, I. Tsameret, R. Kasim, G. Leatherman, J. Hicks, A. Madhavan, Reliability of dual-damascene local interconnects featuring cobalt on 10nm logic technology, 2018 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS), IEEE, (2018) 6E. 3-1 – 6E. 3-5.
- [7] V. Kamineni, M. Raymond, S. Siddiqui, F. Mont, S. Tsai, C. Niu, A. Labonte, C. Labelle, S. Fan, B. Peethala, Tungsten and cobalt metallization: a material study for MOL local interconnects, IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference(IITC, AMC), IEEE International Interconnect Technology Conference IITC, IEEE, (2016) 105.
- [8] D. Gall, Electron mean free path in elemental metals, *Journal of applied physics*, 119 (2016) 085101
- [9] Z. Han, L. Qiong, F. Chengang, R.X. Song, H.J. Yan, T.Y. Ling, Volcano defect prevention in tungsten contact formation for embedded non-volatile memory, 2019 Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM), IEEE, (2019) 41-43.
- [10] S. Xu, P. Yao, J. Zhang, R. Huang, The filling seams improvement and properties analyses of tungsten films, *Microelectronic Engineering*, 226 (2020) 111285.
- [11] C. Wu, J.H. Han, X. Shi, D.R. Koli, D. Penigalapati, Cobalt CMP development for 7nm logic device, *ECS Transactions*, 77 (2017) 93.
- [12] M.A. Rigsby, L.J. Brogan, N.V. Doubina, Y. Liu, E.C. Opocensky, T.A. Spurlin, J. Zhou, J.D. Reid, The critical role of pH gradient formation in driving superconformal cobalt deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, 166 (2019) D3167.
- [13] Z.W. Zhong, Recent developments and applications of chemical mechanical polishing, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 109 (2020) 1419-1430.
- [14] D.Y. Cho, A study on effects of potassium persulfate oxidizer for cobalt plug chemical mechanical polishing, Thesis of MS, Hanyang University (2018).
- [15] R. Popuri, H. Amanapu, C. Ranaweera, N. Baradanahalli, S. Babu, Potassium oleate as a dissolution and corrosion chemical vapor deposited Co films for interconnect applications, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (2017) 845.
- [16] T. Ma, B. Tan, Y. Xu, D. Yin, G. Liu, N. Zeng, G. Song, Z. Kao, Y. Liu, Corrosion control of copper wiring by barrier CMP slurry containing azole inhibitor : combination of simulation and experiment, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 599 (2020) 124872.
- [17] P. He, B. Wu, S. Shao, T. Teng, P. Wang, X.P. Qu, Characterization of 1,2,4-triazole as corrosion inhibitor for chemical mechanical polishing of cobalt in H₂O₂ based acid slurry, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 8 (2019) 3075.
- [18] J. Seo, A review on chemical and mechanical phenomena at the wafer interface during chemical mechanical planarization, *Journal of Materials Research*, 36 (2021) 235-257.
- [19] D. Gallant, M. Pezolet, S. Simard,

- Inhibition of cobalt active dissolution by benzotriazole in slightly alkaline bicarbonate aqueous media, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 4927-4941.
- [20] C. Yan, Y. Liu, J. Zhang, C. Wang, W. Zhang, P. He, G. Pan, Synergistic effect of glycine and BTA on step height reduction efficiency after copper CMP in weakly alkaline slurry, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (2016) P1.
- [21] H.Y. Ryu, C.H. Lee, S.U. Lee, S. Hamada, N.P. Yerriboina, J.G. Park, Theoretical validation of inhibition mechanisms of benzotriazole with copper and cobalt for CMP and post-CMP cleaning applications, *Microelectronic Engineering*, 262 (2022) 111833.
- [22] Y. Zhang, L. Wagner, P. Golbutsov, Importance of wafer flatness for CMP and lithography, *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XI*, (1997) 266-269.
- [23] K. Min, S. Kang, T. Kim, Study on effect of back-surface treatment of silicon wafer in photo lithography process after CMP process, 2015 International Conference on Planarization/CMP Technology (ICPT), IEEE, (2015) 1-3.
- [24] W.L. Chiu, C.I. Huang, Polymer nanoparticles applied in the CMP (chemical mechanical polishing) process of chip wafers for defect improvement and polishing removal rate response, *Polymers*, 15 (2023) 3198.
- [25] D. Lee, H. Lee, H. Jeong, Slurry components in metal chemical mechanical planarization (CMP) process: a review, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 17 (2016) 1751-1762.
- [26] H. Lee, D. Lee, H. Jeong, Mechanical aspects of the chemical mechanical polishing process: a review, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 17 (2016) 525-536.
- [27] Q. Xu, L. Chen, F. Yang, H. Cao, Influence of slurry components on copper CMP performance in alkaline slurry, *Microelectronic Engineering*, 183 (2017) 1-11.
- [28] L.T. Clark, V. Vashishtha, L. Shifren, A. Gujja, S. Sinha, B. Cline, C. Ramamurthy, G. Yeric, ASAP7: A 7-nm finFET predictive process design kit, *Microelectronics Journal*, 53 (2016) 105-115.
- [29] K. Tanwar, D. Canaperi, M. Lofaro, W.T. Tseng, R. Patlolla, C. Penny, C. Waskiewicz, BEOL Cu CMP process evaluation for advanced technology nodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (2013) D3247.
- [30] M.Y. Tsai, Polycrystalline diamond shaving conditioner for CMP pad conditioning, *Journal of materials processing technology*, 210 (2010) 1095-1102.
- [31] F. Preston, The theory and design of plate glass polishing machines, *J. Society of glass Tech.*, 11 (1927) 214.
- [32] Kwon, T.Y., Ramachandran, M., J.G. Park, Scratch formation and its mechanism in chemical planarization (CMP), *Friction*, 1 (2013) 279-305.
- [33] Li, Y., Sun, M., Niu, X., Liu, Y., He, Y., Li, H., Wang, A., Li, H., Removal of residual CuO particles on the post CMP wafer surface of multi-layered copper, *Journal of Semiconductors*, 35(4) (2014) 046001.
- [34] M.R. Oliver, Chemical-mechanical planarization of semiconductor materials, *Springer Science & Business Media*, 69 (2004)
- [35] Y.N. Prasad, T.Y. Kwon, I.K. Kim, I.G. Kim, J.G. Park, Generation of pad debris during oxide CMP process and its role in scratch formation, *Journal of the Electrochemical Society*, 158 (2011)

- H394.
- [36] E.E. Remsen, S. Anjur, D. Boldridge, M. Kamiti, S. Li, T. Johns, C. Dowell, J. Kasthurirangan, P. Feeney, Analysis of large particle count in fumed silica slurries and its correlation with scratch defects generated by CMP, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) G453.
- [37] M. Keswani, Z. Han, Post-CMP cleaning, developments in surface contamination and cleaning, William Andrew Publishing (2015) 145-183.
- [38] C.L. Elmufdi, G.P. Muldowney, The impact of diamond conditioning on surface contact in CMP pads, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 991 (2007) 0091-C01.
- [39] J. Seo, S.H. Vegi, S. Babu, Post-CMP cleaning solutions for the removal of organic contaminants with reduced galvanic corrosion at copper/cobalt interface for advanced Cu interconnect applications, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 8 (2019) 379-387.
- [40] H.Y. Ryu, C.H. Lee, S.U. Lee, S. Hamada, N. Yerriboina, J.G. Park, Theoretical validation of inhibition mechanisms of benzotriazole with copper and cobalt for CMP and post-CMP cleaning applications, *Microelectronic Engineering*, 262 (2022) 111833.
- [41] D. Lee, H. Lee, H. Jeong, Slurry components in metal chemical mechanical planarization (CMP) process: a review, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 17 (2016) 1751-1762.
- [42] G. Banerjee, R.L. Rhoades, Chemical mechanical planarization historical review and future direction, *ECS Transactions*, 13 (2008) 1-19.
- [43] G. Tansung, T. Tuken, E. Giray, G. Findikkiran, G. Sigircik, O. Demirkol, M. Erbil, , A new corrosion inhibitor for copper protection, *Corrosion Science*, 84 (2014) 21-29.
- [44] H. Lei, J. Luo, CMP of hard disk substrate using a colloidal SiO₂ slurry: preliminary experimental investigation, *Wear*, 257 (2004) 461-470.
- [45] R. Ihnfeldt, J.B. Talbot, The effects of copper CMP slurry chemistry on the colloidal behavior of alumina abrasives, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) G948.
- [46] J. Luo, D.A. Dornfeld, Effects of abrasive size distribution in chemical mechanical planarization: modeling and verification, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 16 (2003) 469-476.
- [47] G.B. Basim, I.U. Vakarelski, B.M. Moudgil, Role of interaction forces in controlling the stability and polishing performance of CMP slurries, *Journal of colloid and interface science*, 263 (2003) 506-515.
- [48] M.K. Poddar, P. Jalalzai, S. Sahir, N.P. Yerriboina, T.G. Kim, Tungsten passivation layer (WO₃) formation mechanisms during chemical mechanical planarization in the presence of oxidizers, *Applied Surface Science*, 537 (2021) 147862.
- [49] T. Du, A. Vijayakumar, V. Desai, Effect of hydrogen peroxide on oxidation of copper in CMP slurries containing glycine and Cu ions, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4505-4512.
- [50] A. Xu, D. Feng, W. Wang, W. Liu, Z. Song, High removal rate cobalt slurry with glutathione on chemical mechanical polishing in alkaline slurry, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9 (2020) 084001.
- [51] X. Rui, W. Yongsheng, W. Yipu, L. Haixu, S. Jianxiu, Study on oxidant in chemical mechanical polishing of copper, *Transactions on Electrical and Electronic*

- Materials, 21 (2020) 580-586.
- [52] W.X. Yan, L.Y. Wang, Z.F. Zhang, W.L. Liu, Z.T. Song, Iron trichloride as oxidizer in acid slurry for chemical mechanical polishing of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, *Chinese Physics B*, 23 (2014) 048301.
- [53] H. Yan, X. Niu, M. Qu, F. Luo, N. Zhan, J. Liu, Y. Zou, A review: research progress of chemical-mechanical polishing slurry for copper interconnection of integrated circuits, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 125 (2023) 47-71.
- [54] He, Y.G., Wang, J.X., Gan, X.W., Li, W.J., Liu, Y.L., Effect of complex agent on copper dissolution in alkaline slurry for chemical mechanical planarization, *Advanced Materials Research*, 455 (2012) 1145-1148.
- [55] O. Kwon, K. Bae, J. Byun, T. Lim, J.J. Kim, Study on effect of complexing agents on Co oxidation/dissolution for chemical-mechanical polishing and cleaning process, *Microelectronic Engineering*, 227 (2020) 111308.
- [56] X. Luan, J. Cheng, Y. Liu, C. Wang, Effect of complexing agent choices on dishing control level and the shelf life in copper CMP slurry, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7 (2018) 391-396.
- [57] J. Zhou, X. Niu, T. Zhang, H. Wang, C. Yang, Y. Zhang, W. Wang, Z. Wang, Y. Zhu, Z. Hou, Prediction of planarization property in copper film chemical mechanical polishing via response surface methodology and convolutional neural network, *Nano Select*, 3 (2022) 688-702.
- [58] J. Byun, K. Bae, O. Kwon, K.K. Myong, T. Lim, J.J. Kim, Effect of complexing agents on surface composition for Co post-CMP cleaning process, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10 (2021) 130668.
- [59] W. Zhang, Y. Liu, C. Wang, X. Niu, J. Ji, Y. Du, L. Han, Role of 1, 2, 4-triazole in Co/Cu removal rate selectivity and galvanic corrosion during barrier CMP, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (2017) 786-793.
- [60] Y. Mu, M. Zhong, K.J. Rushing, Y. Li, D.A. Shipp, Benzotriazole as a passivating agent during chemical mechanical planarization of Ni-P alloy substrates, *Applied surface science*, 315 (2014) 190-195.
- [61] I.K. Kim, Y.J. Kang, Y.K. Hong, J.G. Park, Effect of corrosion inhibitor (BTA) in citric acid based slurry on Cu CMP, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 867 (2005) 1-3.
- [62] K. Cheemalapati, J. Keleher, Y. Li, Key chemical components in metal CMP slurries, *Microelectronic Applications of Chemical Mechanical Planarization*, Wiley Interscience, (2007) 201-248.
- [63] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, SERS, XPS, and electroanalytical studies of the chemisorption of benzotriazole on a freshly etched surface and an oxidized surface of copper, *The Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991) 7380-7384.
- [64] Y. Miao, S. Wang, C. Wang, Y. Liu, M. Sun, Y. Chen, Effect of chelating agent on benzotriazole removal during post copper chemical mechanical polishing cleaning, *Microelectronic Engineering*, 130 (2014) 18-23.
- [65] X. Luan, Y. Liu, B. Zhang, S. Wang, X. Niu, C. Wang, J. Wang, Investigation of the barrier slurry with better defect performance and facilitating post-CMP cleaning, *Microelectronic Engineering*, 170 (2017) 21-28.
- [66] Q. Wang, B. Tan, B. Gao, S. Tian, C. Han, L. Yang, Study on the adsorption and inhibition mechanism of 1, 2, 4-triazole on copper surface in copper interconnection CMP, *ECS Journal of Solid*

- State Science and Technology, 8 (2019) 313-318.
- [67] L. Jiang, Y. Lan, Y. He, Y. Li, Y. Li, J. Luo, 1, 2, 4-Triazole as a corrosion inhibitor in copper chemical mechanical polishing, *Thin Solid Films*, 556 (2014) 395-404.
- [68] W. Li, B. Tan, S. Zhang, L. Guo, J. Ji, M. Yan, R. Wang, Insights into triazole derivatives as potential corrosion inhibitors in CMP process: experimental evaluation and theoretical analysis, *Applied Surface Science*, 602 (2022) 154165.
- [69] M. Zhong, S.S. Venkataraman, Y. Lan, Y. Li, D.A. Shipp, Role of 1, 2, 4-triazole as a passivating agent for cobalt during post-chemical mechanical planarization cleaning, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (2014) 138-144.
- [70] S.R. Alety, U.R. Lagudu, R. Popuri, R. Patlolla, C.V. Surisetty, S. Babu, Cleaning solutions for ultrathin Co barriers for advanced technology nodes, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (2017) 671-680.
- [71] D. Yin, Q. Wang, S. Zhang, B. Tan, F. Yang, R. Wang, X. Sun, M. Liu, Effect of EDTA-based alkaline cleaning solution on TAZ removal in post CMP cleaning of copper interconnection, *Materials Research Bulletin*, 137 (2021) 111202.
- [72] R. Popuri, H. Amanapu, C. Ranaweera, N. Baradanahalli, S. Babu, Potassium oleate as a dissolution and corrosion inhibitor during chemical mechanical planarization of chemical vapor deposited Co films for interconnect applications, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (2017) 845-852.
- [73] C. Ranaweera, N. Baradanahalli, R. Popuri, J. Seo, S. Babu, Ammonium persulfate and potassium oleate containing silica dispersions for chemical mechanical polishing for cobalt interconnect applications, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 8 (2018) 3001-3008.
- [74] L. Hu, G. Pan, H. Wang, Y. Xu, R. Wang, The synergistic inhibitory effect and density functional theory study of 2, 2'-[[[(Methyl-1H-benzotriazol-1-yl) methyl] imino] bisethanol and potassium oleate on copper in H₂O₂ based alkaline slurries, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603 (2020) 125275.
- [75] A.S. Nuraya, A. Baharin, A. Azura, Effect of potassium oleate (PO) on the colloid stability of high ammonia (HA) natural rubber latex (NRL) after the freezing and thawing processes, *Journal of Rubber Research*, 22 (2019) 13-21.
- [76] X. Sun, T. Ma, D. Yin, B. Tan, F. Yang, M. Liu, P. Gao, S. Zhang, Y. Wang, Y. He, Adsorption mechanism of potassium oleate on cobalt surface based on cobalt interconnection CMP: a combined experimental and DFT investigation, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10 (2021) 024003.
- [77] Y. Zhang, L. Jiang, W. Li, L. Qian, Competitive effect between corrosion inhibitors in copper chemical mechanical polishing, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 161 (2023) 107470.
- [78] H.Y. Ryu, B.J. Cho, N.P. Yerriboina, C.H. Lee, J.K. Hwang, S. Hamada, Y. Wada, H. Hiyama, J.G. Park, Selection and optimization of corrosion inhibitors for improved Cu CMP and post-Cu CMP cleaning, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 8 (2019) 3058-3062.
- [79] J. Jing, Z. Ma, P. Li, C. Lu, P. Lin, J. Zhang, X. Cai, Study of inhibition effects on copper CMP slurry performance, *ECS Transactions*, 34 (2011) 711-718.
- [80] P. He, B. Wu, S. Shao, T. Teng, P. Wang, X.P. Qu, Characterization of 1,2,4-triazole

as corrosion inhibitor for chemical mechanical polishing of cobalt in H₂O₂ based acid slurry, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 8 (2019) 3075-3084.

[81] S. Joo, H. Lee, H. Jeong, Analysis of

Cu CMP according to the variation of corrosion inhibitor concentration, The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, 27 (2008) 121-124.