

## 산화제( $H_2O_2$ )의 첨가 유무에 따른 Ti/TiN막의 CMP 연마 특성

이경진, 서용진, 박창준, 김기욱, 박성우, 김상용\*, 이우선\*\*

대불대학교 전기전자공학과, 동부아남 Fab.\*, 조선대학교 전기공학과\*\*

### Improvement of Polishing Characteristics Using with and without Oxidant ( $H_2O_2$ ) of Ti/TiN Layers

Kyoung-Jin Lee, Yong-Jin Seo, Chang-Jun Park, Gi-Uk Kim, Sung-Woo Park,  
Sang-Yong Kim\*, and Woo-Sun Lee\*\*

Dep. Electrical and Electronic Eng. Daebul Uni., Fab. DongbuAnam\*, Dep. Electrical Eng. Chosun Uni.\*\*

#### Abstract

Tungsten is widely used as a plug for the multi-level interconnection structures. However, due to the poor adhesive properties of tungsten (W) on  $SiO_2$  layer, the Ti/TiN barrier layer is usually deposited onto  $SiO_2$  for increasing adhesion ability with W film. Generally, for the W-CMP (chemical mechanical polishing) process, the passivation layer on the tungsten surface during CMP plays an important role.

In this paper, the effect of oxidants controlling the polishing selectivity of W/Ti/TiN layer were investigated. The alumina ( $Al_2O_3$ ) abrasive containing slurry with  $H_2O_2$  as the oxidizer, was studied. As our preliminary experimental results, very low removal rates were observed for the case of no-oxidant slurry. This low removal rate is only due to the mechanical abrasive force. However, for Ti and TiN with  $H_2O_2$  oxidizer, different removal rate was observed. The removal mechanism of Ti during CMP is mainly due to mechanical abrasive, whereas for TiN, it is due to the formation of metastable soluble peroxide complex.

**Key Words :** CMP (chemical mechanical polishing), oxidizer, slurry, selectivity, removal rate.

#### 1. 서 론

CMP 공정은 반도체 소자가 다층 배선 구조를 가지고 더욱 미세화 되어감에 따라 광역 평탄화를 위해 필수적으로 사용되어지고 있다. 또한, 다층 배선 구조의 플러그로 많이 사용되는 텉스텐의 CMP에서 도 예외는 아니다[1, 2]. 일반적으로 텉스텐 CMP는 슬러리 내에 첨가된 산화제에 의해 텉스텐 표면에  $WO_3$ 라는 부동태 층이 형성된다[3]. 형성된 부동태 층은 다시 슬러리 입자들에 의해 기계적인 제거가 반복적으로 이루어지며 연마된다. 이러한 반복적인 작용에 의해 단차가 높은 지역은 낮아지는 반면 낮

은 지역은 연마 패드와 직접적으로 접촉하지 않기 때문에 텉스텐이 에칭되는 것을 막아 주는 역할을 하기도 한다. 그리고, 텉스텐 CMP용 슬러리는 용액 내 산화제에 의해 형성된 표면의 부동태 층이 텉스텐보다 경도가 낮아서 연마 제거율을 높이는 효과로 인해 매우 중요한 역할을 하고 있다[4]. 그러나, 이러한 텉스텐은  $SiO_2$ 와의 adhesion 특성이 약하여 barrier 층으로 Ti/TiN을  $SiO_2$  위에 증착한 후, 텉스텐을 증착하여 adhesion을 높이는 방법이 사용되고 있다. 이 때문에 텉스텐 CMP 공정에서 텉스텐뿐 아니라 TiN 막과 Ti 막도 동시에 연마되어야 하므로 산화제는 W/Ti/TiN 막의 연마 선택비[5]를 조절

하는 역할도 해야 한다. 일반적으로, CMP 공정 동안 표면 위의 부동태 (passive) 막의 형성이 매우 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 즉, 산화막 형성 메카니즘과 표면 chemistry를 적절히 이해하는 것이 중요하다고 하겠다.

따라서 본 논문에서는, 알루미나가 함유된 슬러리의 경우의 각각의 막에 대해 산화제의 영향을 알아보기 위해 대표적인 산화제인  $H_2O_2$ 를 각각 1 %에서부터 9 %까지 첨가하여 CMP 공정을 수행하였다. 또한, 연마 선택비를 개선하기 위해 각각의 막에 대한 CMP 특성을 알아보았다. 마지막으로, 연마 후 표면에 대해 스크래치 등의 공정 결함을 위해 AFM 을 사용하여 RMS와 표면 거칠기를 비교하였다.

## 2. 실험



그림 1. G&P Technology사의 POLI-380 CMP 장치.

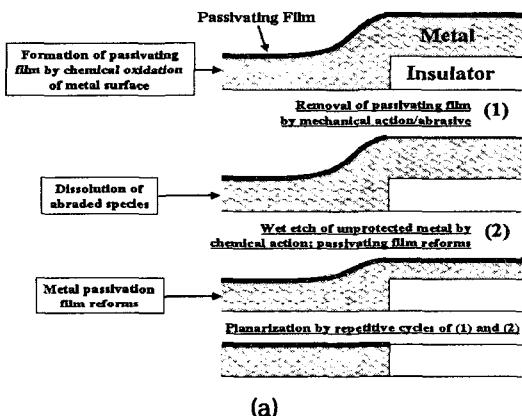
Fig. 1. POLI-380 CMP equipment of G&P Technology company.

본 실험에서, 주요하게 사용된 슬러리는 C사의  $Al_2O_3$ -based 슬러리였으며, 연마 선택비를 개선하기 위해 사용된 산화제의 역할을 알아보기 위해  $H_2O_2$ 를 각각 1 %에서부터 9 %까지 첨가하여 각각의 막에 대한 CMP 특성을 알아보았다. 또한, 각각의 막에 대해서는 텡스텐과  $SiO_2$  사이에 barrier 층으로  $Ti/TiN$ 을 증착하여 사용하였다.

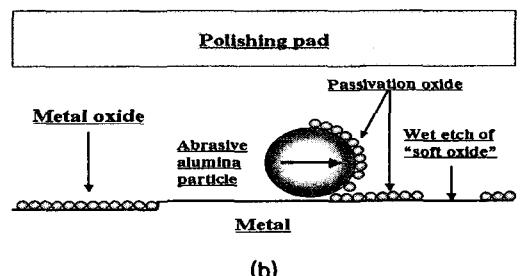
CMP 연마 장치는 그림 1의 G&P Technology사의 POLI-380을 사용하였으며, 연마 장치의 조작 부분, 헤드 부분, 테이블 부분을 나타낸 것이다. 연마 패드는 Rodel사의 IC 1300과 Suba IV를 접착시킨 이중 연마 패드를 사용하였다. 헤드는 4인치 웨이퍼를 장착할 수 있는 구조로써, main 공압은  $5\text{ kg}/cm^2$  이상으로 유지하였다. 슬러리 공급장치는 맥동식 펌프가 장착되어 있는 구조이다. 슬러리에 산화제인

$H_2O_2$ 를 첨가 시 분산을 돋기 위해 Sonic Tech.사의 초음파 분산기를 이용하였으며, 혼합된 슬러리의 aging 현상 및 침전을 방지하기 위해 연마 전 교반기를 사용하여 충분히 교반시켜 주었다. Post-CMP 세정 공정으로 먼저 20 초 동안 2 %의  $NH_4OH$ 에 세정한 후, 4분 동안 초음파 세척기를 이용하여 클리닝하였다. 그리고, 두께 측정을 위해 창민 Tech.사의 4점 측정 장치 (4 point probe)를 사용하여 면적 항으로부터 두께를 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰



(a)



(b)

그림 2. 금속 CMP 메카니즘 개략도.

Fig. 2. Schematic of metal CMP mechanisms.

그림 2는 카우프만에 의해 제안된 금속 CMP 메카니즘을 개략적으로 나타낸 것이다. 카우프만의 제안에 따르면, 먼저 금속 막의 낮은 지역과 높은 지역 모두에 부동태(passivation) 층이 형성된다. 이렇게, 높은 지역에서 형성된 부동태층은 금속 막보다 강도가 낮기 때문에 연마 패드와 연마 입자에 의해 기계적인 연마가 일어난다. 반면에 낮은 지역에서 형성된 부동태층은 패드와 직접 접촉하기 않기 때문에 기계적인 연마가 일어나지 않는다. 그리하여, 기

계적인 연마가 진행된 높은 지역은 다시 슬러리의 산화제에 의해 부동태층이 형성되지만, 낮은 지역에서는 연마 패드와 연마 입자로부터 직접적으로 접촉하지 않는 한 이미 형성되어 있는 부동태층이 계속 남아 있다.

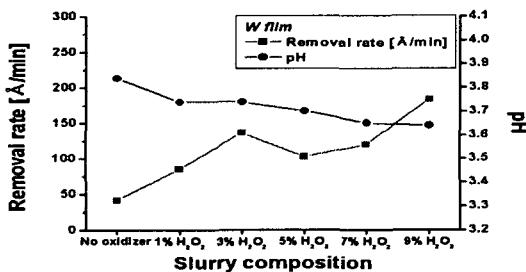


그림 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 W 막의 연마 제거율과 pH 변화.

Fig. 3. Removal rate and pH of W film as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

그림 3은 W 막에 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 연마 제거율과 pH 변화량을 보인 것이다. 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 pH는 3.6에서 3.9사이로 거의 변화하지 않았음을 알 수 있다. 또한, 연마 제거율의 경우 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 경우 낮은 연마 제거율을 나타내었으나, 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 1 %부터 9 %까지 계속 증가 시켜가며 첨가한 결과, 3 %까지는 급격히 증가하였으며, 5 %와 7 %의 경우에는 조금 낮은 연마 제거율을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 9 %를 첨가했을 경우 갑자기 급격한 증가 추세를 보이는 것으로 보아 9 %이상을 첨가하면 거의 etch될 것으로 생각된다.

그림 4는 Ti 막에 1 %부터 9 %까지의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 첨가하였을 때 각각 연마 제거율과 pH를 나타낸 것이다. 연마 제거율의 경우 W 막에서와 마찬가지로 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 경우에 낮

은 연마 제거율을 보였다. 그리고, 첨가량이 증가함에 따라 계속 증가하다가 5 %의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 경우에 가장 높은 연마 제거율을 나타냈으며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 5 % 이상 첨가할수록 연마 제거율은 감소함을 알 수 있다. 또한, pH 변화는 W 막에서와 같이 거의 변화하지 않았다.

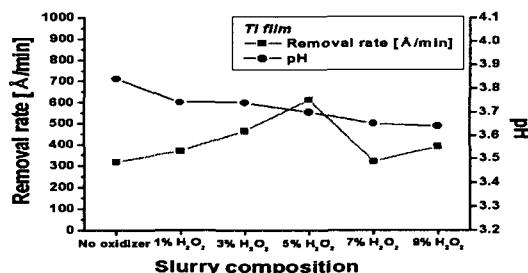


그림 4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 Ti 막의 연마 제거율과 pH 변화.

Fig. 4. Removal rate and pH of Ti film as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

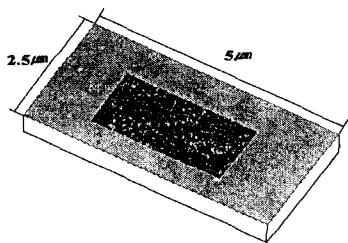
이상과 같은, 연마 제거율과 연마 선택비를 고려한 결과, 5 %의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대해 W/Ti/TiN 막의 RMS (root mean square)와 표면 거칠기를 표 1에 나타내었다. W의 경우 산화제를 첨가한 경우 RMS와 표면 거칠기가 각각 안정되었음을 알 수 있으나 Ti와 TiN의 경우 다소 불안정함을 나타내었다. 이는 산화제인 5 %의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 Ti와 TiN의 표면에 형성된 얇은 막의 강도와 관련이 있을 것으로 생각된다.

그림 5는 산화제인 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 W/Ti/TiN 막의 AFM (atomic force microscope) 사진을 나타낸 것이다. W 막과 Ti 막의 경우에는 비교적 양호했으나, TiN 막의 경우, CMP 공정 후에 적절한 세정이 이루어지지 않아 연마 입자 및 금속 오염들이 표면에 나타난 것이다.

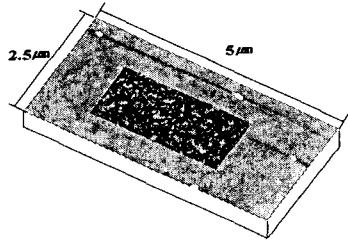
표 1. W/Ti/TiN막의 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가 유무에 따른 RMS와 표면 거칠기.

Table. 1. RMS and roughness for W/Ti/TiN with and without 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

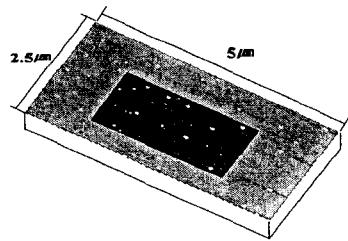
	W film without	W film with	Ti film without	Ti film with	TiN film without	TiN film with
RMS [Rq]	5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					
Roughness	0.322 nm	0.172 nm	0.433 nm	0.495 nm	0.160 nm	0.343 nm



(a) W 막에 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 AFM 사진.  
(a) AFM image for W with 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



(b) Ti 막에 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 AFM 사진.  
(b) AFM image for Ti with 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



(c) TiN 막에 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 AFM 사진.  
(c) AFM image for TiN with 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

그림 5. W/Ti/TiN 막에 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 AFM 사진.

Fig. 5. AFM image for W/Ti/TiN with 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4. 결 론

본 논문에서는, 산화제의 특성을 알아보기 위해 W/Ti/TiN막에 대해 CMP 공정을 수행하였고, 실험 결과, 산화제를 첨가하지 않은 경우에는 낮은 연마율을 보였으며, 각각의 금속 막에 대해 연마 선택비와 연마 제거율을 개선하기 위해 산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 결과, W 막의 경우 3 %에서 가장 높은 연마 제거율을 나타내었으나, Ti/TiN 막과의 연마 선택비를 고려했을 경우 5 %의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가했을 때 연마

선택비가 가장 높아짐을 알 수 있었다. 그리하여 각 막에 대한 AFM 사진을 보인 결과, RMS와 표면 거칠기 측면에서 W은 비교적 안정되었으나 Ti와 TiN의 경우 다소 불안정한 것으로 보아 산화제인 5%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 Ti와 TiN의 표면에 형성된 얇은 막의 강도와 관련이 있을 것으로 사료되며, 향후 슬러리 내의 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가했을 경우 각 막에 형성되는 부동태층에 대한 더 많은 연구가 병행되어야 할 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2002-041-D00235).

#### 참고 문헌

- [1] 김상용, 서용진, 김태형, 이우선, 김창일, 장의구, "Chemical Mechanical Polishing (CMP) 공정을 이용한 Multilevel Metal 구조의 광역 평탄화에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 11권, 12호, p. 1084, 1998.
- [2] 김상용, 서용진, 이우선, 이강현, 장의구, "슬러리와 패드 변화에 따른 텅스텐 플러그 CMP 공정의 최적화", 전기전자재료학회논문지, 13권, 7호, p. 568, 2000.
- [3] F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Gutherie, D. J. Pearson and M. B. Small, "Chemical Mechanical Polishing for Fabricating Patterned W Metal Features as Chip Interconnects", J. Electrochem. Soc. Vol. 138, No. 11, p. 3460, 1991.
- [4] V. S. Chathapuram, T. Du, K. B. Sundaram and V. Desai, "Role of oxidizer on the chemical mechanical planarization of Ti/TiN barrier layer", Microelectronic Engineering, Elsevier Science, Vol. 65, Issue. 4, p. 478, 2003.
- [5] S. Y. Kim, K. J. Lee and Y. J. Seo, "In-situ End Point Detection (EPD) of STI-CMP Process Using High Selectivity Slurry", Microelectronic Engineering, Vol. 66, Issue 1-4, p. 463, 2003.