

Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (BLT) 박막의 CMP 메커니즘 연구신상현¹, 고필주¹, 김남훈², 이우선¹조선대학교 전기공학과¹, 조선대학교 에너지자원신기술연구소²**A Study on CMP Mechanism of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (BLT) Thin Films**Sang-Hun Shin¹, Pil-Ju Ko¹, Nam-Hoon Kim², Woo-Sun Lee¹Dept. of Electrical Eng., Chosun University¹, Research Institute of Energy Resources Technology, Chosun University²

Abstract – In this paper, we first applied the chemical mechanical polishing (CMP) process to the planarization of ferroelectric film in order to obtain a good planarity of electrode/ferroelectric film interface. Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (BLT) ferroelectric film was fabricated by the sol-gel method. Removal rate and non-uniformity (WIWNU%) were examined by change of silica slurries pH(10.3, 11.3, 12.3). Surface roughness of BLT thin films before and after CMP process was inquired into by atomic force microscopy (AFM). Effects of silica slurries pH(10.3, 11.3, 12.3) were investigated on the CMP performance of BLT film by the surface analysis of X-ray photoelectron spectroscopy(XPS).

1. 서 론

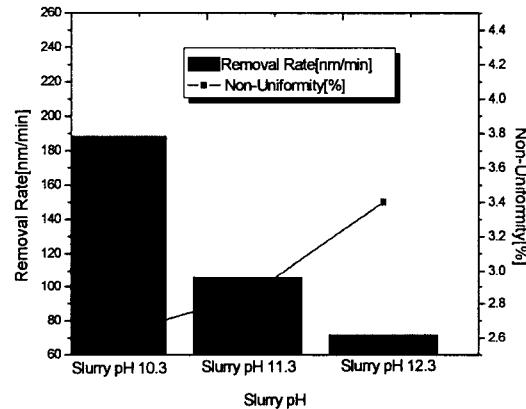
CMP(chemical mechanical polishing) 공정은 적접회로의 다층 배선 구조를 실현하기 위한 ILD (inter-layer dielectric) 층, PMD (pre-metal dielectric) 층, IMD (inter-metal dielectric) 층을 평탄화하는데 효과적으로 사용되고 있을 뿐만 아니라. 다양한 소자 제작 및 물질 등에도 광범위하게 응용되고 있다[1-3]. 강유전체 박막의 분극반전과 이력특성(hysteresis)을 이용한 비휘발성 메모리인 FRAM(ferroelectric random access memory)은 고집적도, 고속구동, 저소비 전력화를 실현할 수 있는 이상적인 메모리로 기대되고 있으며 국내외에서 활발한 연구가 진행되고 있다[4-6]. 비휘발성 메모리용 강유전체 박막의 형성 방법은 주로 물리적 증착방법인 RF magnetron sputtering, PLD 등과 화학적 증착 방법인 MOD, 졸-겔법, MOCVD등에 의해 이루어진다[7-11]. 이러한 다양한 박막 제조 기술 중에서, 졸-겔법은 양질의 박막을 얻고, 쉽게 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 많은 반도체 제작 기술에도 응용 되어지고 있다. 본 연구에서는 고가의 진공장치를 필요로 하지 않고 주변기기가 저렴한 졸-겔법을 이용하여 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂(BLT) 박막을 제조하고 CMP 연마 전과 후의 BLT 박막과 슬러리에 따른 화학적, 기계적 메커니즘을 연구하였다.

2. 본 론**2.1 실험**

본 실험에서는 4-inch Pt/Ti/Si 웨이퍼 위에 모든 BLT를 증착시켰다. 기판은 H₂SO₄:H₂O₂(1:4), D₂O:HF (DHF;10:1), de-ionized water (DIW), 세척하였다. BLT 졸-겔은 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 의 조성을 가지고 있다. BLT 졸-겔을 spin-coat에서 3000rpm에서 30초 동안 도포하였다. 증착된 BLT막은 200°C 의에서 1시간 동안 전조하고 전기로에서 1100°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 연마 패드는 Rodel 사의 IC-1400 패드를 사용하였다. 테이블 속도는 50rpm, 헤드 속도는 50rpm, 헤드 압력은 300gf/cm², 슬러리의 유속은 90ml/min으로 설정하여 30초 동안 연마를 진행하였다. 또한 패드 컨디셔닝(pad conditioning) 압력은 2kgf/cm²으로 고정하였고, 연마 패드는 교체 없이 사용하였다. 슬러리의 에이징(aging) 현상을 방지하기 위하여 연마 전에 Sonic Tech사의 초음파 교반기로 충분히 교반시켜 주었다. CMP 공정 후 웨이퍼 세정은 3분 동안 NH₄OH : H₂O₂ : H₂O를 1:2:7의 비율로 제조된 SC-1 용액에서 3분간, 1:10의 DHF 용액에서 2분, 마지막으로 초음파 세척기를 이용하여 4분 동안 세척하였다. 슬러리 조성은 silica pH (10.3, 12.3)로 조성하였다. 모든 연마 공정은 G&P Technology사의 POLI-450 장비로 진행하였다. 연마율을 계산할 때 측정에 따른 오차를 방지하기 위해 J.A. Woollam사의 M-2000V 엘립소미터(spectroscopic ellipsometer)를 이용하여 측정하고, CMP 전후의 표면 형상을 알아보기 위해 AFM (PSIA, XE-100)을 측정하였고 pH의 변화에 따른 CMP 메커니즘 분석을 위해 XPS (VG-Scientific ESCALAB 250)로 측정하였다.

<표 1> CMP 공정 조건**<Table 1> Process Conditions of CMP**

CMP parameter	CMP process conditions
Wafer	Blanket Wafer
Pad	IC-1400™
Slurry	Silica slurry pH(10.3, 11.3, 12.3)
Slurry flow rate	90 ml/min
Head speed	50 rpm
Down Force	300 gf/cm ²
Table speed	50 rpm
Polishing time	30 sec

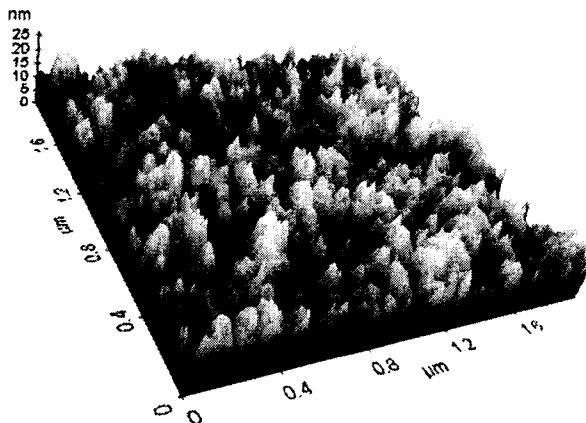
2.2 결과 및 고찰

<그림 1> 실리카 슬러리 pH변화에 따른 BLT 박막의 연마율과 비균일도.
<Fig. 1> Removal Rate and WIWNU(%) as a function of difference slurry pH.

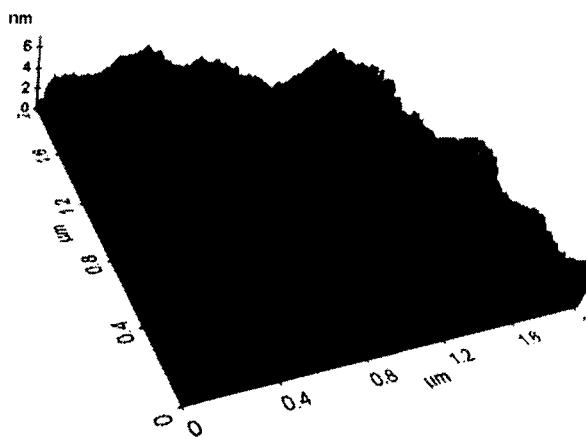
그림 1은 실리카 슬러리의 pH변화에 따른 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂(BLT)박막의 연마율과 비균일도 특성을 나타낸 그림이다. 실리카 슬러리 pH 11.3과 pH 12.3을 사용하여 연마할 때 보다 pH 10.3의 실리카 슬러리를 사용하여 PLT를 연마할 때 188nm와 2.6정도의 우수한 연마율과 비균일도 특성을 나타내었다. AFM은 최적의 조건에서의 기계적 화학적 연마 공정 후 BLT박막의 3D 이미지를 제공한다.

그림 2는 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂(BLT)박막 CMP전후의 AFM 표면 형태를 보여준다. AFM 표면 형태 분석의 결과에 따르면, 돌출된 형상을 나타내는 불규칙적인 표면 형상을 볼 수 있다. 그러나 BLT박막 표면의 거친 형상은 헤드 속도 50rpm, 헤드 압력 300gf/cm²의 pH 10.3 실리카 슬러리의 공정 조건을 갖는 CMP 공정 후 상당한 개선을 보이고 있다.

그림 3에서 보는 바와 같이 불규칙적인 표면 형상은 CMP 공정 전과 비교하여 개선됨을 볼 수 있다. Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂(BLT)박막의 표면 거칠기는 다층 배선 구조 밀집화를 위한 CMP 공정에 의해서 매끄러워짐을 확인할 수 있었다.

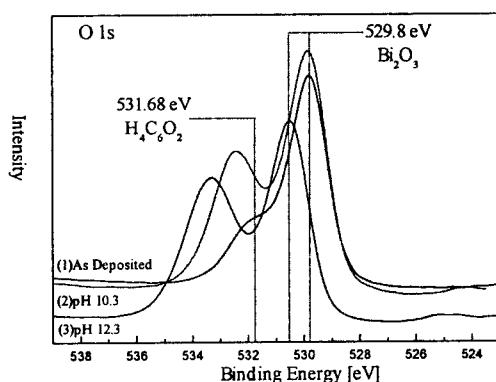


〈그림 2〉 CMP 공정 전 BLT박막의 AFM 3D 표면 형상.
 <Fig. 2> AFM 3D image of BLT thin films before CMP Process.



〈그림 3〉 CMP 공정 후 BLT박막의 AFM 3D 표면 형상.
 <Fig. 3> AFM 3D image of BLT thin films after CMP Process.

그림 4는 실리카 슬러리 pH 변화에 따른 BLT 박막의 XPS 분석을 나타낸 그림이다. 결합에너지 529.8 eV에 해당되는 피크값의 모든 pH 조건에서 Bi_2O_3 가 설정되었다[12]. 모든 표본의 각 피크값에서는 결합에너지 531.68eV에 해당되는 작은 shoulder가 형성되었다. 그 값은 Wagner, et al.[13]에 의해 $\text{H}_4\text{C}_6\text{O}_2$ 로 판명되었다. 각 표본의 pH를 변화 시켰을 때, 즉 pH를 감소시켜 CMP 공정을 수행하였을 때, 많은 양의 $\text{H}_4\text{C}_6\text{O}_2$ 가 BLT 박막의 표면에 형성되어 있는 것으로 사료되어진다. XPS 분석결과로서, pH를 감소시킴에 따라 H-C-O 결합은 슬러리와 보다 활발하게 반응하게 되고 결국 연마율은 증가하게 됨을 알 수 있다.



〈그림 4〉 실리카 슬러리 pH변화에 따른 BLT 박막의 XPS 분석.
 <Fig. 4> XPS narrow scan analysis on BLT films of O 1s dipped in with (1) as deposited, (2)pH 10.3 and (3)pH 12.3.

3. 결 론

$\text{Bi}_{12}\text{La}_{0.7}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 박막의 화학적, 기계적 공정 메커니즘을 연구하기 위해 우선, 슬러리의 pH (10.3, 11.3, 12.3)변화에 따른 연마율과 비균일도 특성을 측정하였고 슬러리 pH가 감소함에 따라 비균일도는 증가함을 알 수 있었다. 다음으로 실리카 슬러리를 사용한 BLT박막의 CMP 전후 표면 형상을 알아보기 위하여 AFM을 측정하였고, BLT 박막의 CMP 전 700°C에서 열처리한 시료의 AFM 표면 형상은 큰 사이즈의 구형의 특징들이 불규칙적으로 형성되어 있었으며, RMS 값은 25 nm이상으로 매우 높은 표면 거칠기를 나타내었다. 그러나 실리카 슬러리를 사용하여 30초 동안 연마한 BLT 시료의 거칠기는 6 nm이하로 급격히 감소하였다[11]. 즉, CMP 기술은 BLT 박막의 표면 거칠기를 현저히 개선시킬 수 있음을 확인하였다. 마지막으로 실리카 슬러리 pH변화에 따른 BLT박막의 XPS분석을 살펴보면 pH를 감소시킴에 따라 H-C-O 결합은 슬러리와 보다 활발하게 반응하게 되고 결국 연마율은 증가하게 됨을 확인하였다.

【감사의 글】

이 논문은 2004년도 학술진흥재단의 중점 연구소 지원에 의해서 연구되었음(KRF-2004-005-D00007).

【참 고 문 헌】

- [1] B. A. Tuttle, Mater. Res. Bull. 12, 40(1987)
- [2] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, Science 246, (1989)
- [3] Woo-Sun Lee, Sang-Young Kim, Youg-Jin Seo, Jong-Kook Lee, "An Optimization of Tungsten Plug Chemical Mechanical Polishing (CMP) using Different Consumables", Journal of Materials Science : Materials in Electronics, Vol. 12, No. 1, p. 63, 2001
- [4] N. H. Kim, Y. J. Seo, P. J. Ko, W. S. Lee, "Polishing Mechanism of TEOS-CMP with High-temperature Slurry by Surface Analysis" Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol.6, No.4, August 2005.
- [5] 고필주, 박성우, 김남훈, 서용진, 이우선, "산화막 CMP 공정에서 슬러리 온도 변화에 따른 연마특성" Journal of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 18, No. 3, pp.219-225, 2005.
- [6] 이우선, 고필주, 이영식, 서용진, 홍광준, "실리카 슬러리의 에이징 효과 및 산화막 CMP 특성" Journal of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 17, No. 2, pp.138-143, 2004.
- [7] Y. Nakao, T. Nakamura, A. Kamisawa and H. Takasu, Integrated Ferroelectrics, 16, 23(1995)
- [8] D. Wu, A. Li, H. Ling, T. Yu, Z. Liu and N. Ming, J. Appl. Phys. 87, 1975 (2000)
- [9] M. Noda, H. Sugiyama and M. Okuyama, Jpn. Phys. 38, 5432 (1999)
- [10] N. Nukaga, K. Ishikawa and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5432 (1999)
- [11] H. J. Chang, K. J. Suh, M. Y. Kim and G. K. Chang, J. Korean Phys. Soc. 32 S1679 (1998)
- [12] F.P.J.M Kerkhof, J. A. Moulijn, and A. Heeres, "The XPS spectra of the metathesis catalyst tungsten oxide on silica gel", J. Electron Spectrosc., Vol. 14, Iss. 6, p. 453, 1978.
- [13] C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. a. Six, W. T. Jansen, and J. A. Taylor, "Auger and Photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen and silicon-oxygen compounds" J. Vac. Sci. Technol., Vol. 21, No. 4, P.933, 1982.