

## 금속 CMP 적용을 위한 산화제의 역할

### Role of Oxidants for Metal CMP Applications

서용진<sup>1,a</sup>, 김상용<sup>2</sup>, 이우선<sup>3</sup>

(Yong-Jin Seo<sup>1,a</sup>, Sang-Yong Kim<sup>2</sup>, and Woo-Sun Lee<sup>3</sup>)

#### 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<sub>2</sub> layer, the Ti/TiN barrier layer is usually deposited onto SiO<sub>2</sub> 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 oxidant on the polishing selectivity of W/Ti/TiN layer was investigated. The alumina(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-based slurry with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the oxidizer was used for CMP applications. As an experimental result, for the case of 5 wt% oxidizer added, the removal rates were improved and polishing selectivity of 1.4 : 1 was obtained. It was also found that the CMP characteristics of W and Ti metal layer including surface roughness were strongly dependent on the amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidizer.

**Key Words** : CMP (chemical mechanical polishing), Oxidizer, Slurry, Selectivity, Removal rate.

#### 1. 서론

반도체 소자가 다층 배선 구조를 가지고 더욱 미세화 되어감에 따라 광역 평탄화를 위해 CMP (chemical mechanical polishing) 공정이 필수적으로 사용되어 지고 있다[1]. 일반적으로 금속막에 대한 CMP 공정은 주로 산화막을 식각하여 콘택홀(contact hole)이나 움푹한 배선 모양을 만든 후, Ti, Ta 등의 확산 방지막과 W, Al, 또는 Cu 등의 배선용 금속 막을 증착하고[2], 이러한 금속 막을 연마하여 하부의 확산 방지막까지 제거한 후, 산화막에서 연마의 정지가 일어나야 한다[3,4]. 따라서 금속막용 슬러리에서 중요한 점은 금속 배선 재료

인 W, Al, Cu 등과 확산 방지막인 Ti/TiN, TaN 등의 물질, 그리고 산화막과의 상대적인 연마 속도를 최소화하여야 한다. 특히 다층 배선 구조의 플러그로 많이 사용되는 텅스텐 막의 CMP에서도 예외는 아니다[5]. 텅스텐 CMP는 슬러리 내에 첨가된 산화제에 의해 텅스텐 표면에 WO<sub>3</sub>라는 부동태 층이 형성되고[6], 이렇게 형성된 부동태 층은 다시 슬러리 입자들에 의해 기계적인 제거가 반복적으로 이루어지며 연마된다. 이러한 반복적인 작용에 의해 단차가 높은 지역은 낮아지는 반면 낮은 지역은 연마 패드와 직접적으로 접촉하지 않기 때문에 텅스텐이 에칭되는 것을 막아 주는 역할을 하기도 한다[7]. 그리고, 텅스텐 CMP용 슬러리는 용액 내 산화제에 의해 형성된 표면의 부동태 층이 텅스텐보다 경도가 낮아서 연마 제거율을 높이는 효과로 인해 매우 중요한 역할을 하고 있다[8]. 그러나, 이러한 텅스텐은 SiO<sub>2</sub>와의 접착(adhesion) 특성이 약하여 장벽(barrier) 층으로 Ti/TiN을 SiO<sub>2</sub> 위에 증착한 후, 텅스텐을 증착하여 접착특성을 높이는 방법이 사용되고 있다. 이

1. 대불대학교 전기전자공학과  
(전남 영암군 삼호면 산호리 72)
2. (주)동부아남반도체 Fab. 사업부
3. 조선대학교 전기공학과

a. Corresponding Author : syj@mail.daebul.ac.kr

접수일자 : 2003. 10. 2

1차 심사 : 2003. 10. 27

심사완료 : 2003. 11. 4

때문에 텅스텐 CMP 공정에서 텅스텐 뿐만 아니라 TiN 막과 Ti 막도 동시에 연마되어야 하므로 산화제는 W/Ti/TiN 막의 연마 선택비[9]를 조절하는 역할도 해야 한다.

따라서 본 논문에서는, 알루미늄이 함유된 슬러리의 경우 각각의 금속막에 대해 산화제가 미치는 영향을 알아보기 위해 대표적인 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 각각 1 wt%에서부터 9 wt%까지 첨가하여 CMP 공정을 수행하였다. 또한, 연마 선택비를 개선하기 위해 각각의 막에 대한 연마 제거율을 알아보았다. 마지막으로, 연마 후 RMS (root mean square) 표면 거칠기 분석을 위해 CMP 전·후의 SEM(scanning electron microscope)과 AFM (atomic force microscope) 측정을 사용하여 비교 고찰하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 주로 사용된 슬러리는 pH가 3.5 ~ 4인 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 계열의 텅스텐용 슬러리가었으며, 연마 선택비를 고찰하기 위해 사용된 산화제의 역할을 알아보기 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 각각 1 wt%에서부터 9 wt%까지 첨가하여 각 금속막에 대한 CMP 특성을 알아보았다. 또한, adhesion 특성을 고찰하기 위해 텅스텐과 SiO<sub>2</sub> 사이에 barrier 층으로 Ti/TiN을 증착하여 사용하였다.

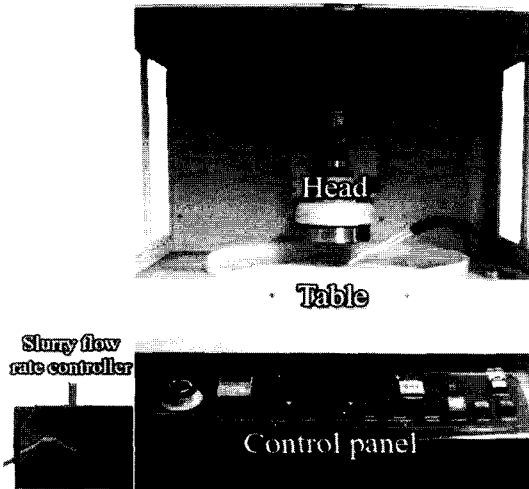


그림 1. G&P Technology사의 POLI-380 CMP 장치.  
Fig. 1. POLI-380 CMP equipment of G&P technology company.

CMP 연마 장치는 그림 1에 보인 G&P Technology사의 POLI-380을 사용하였으며, 그림 1에 연마 장치의 조작 부분, 헤드 부분, 테이블 부분을 나타내었다. 연마 패드는 Rodel사의 IC 1300과 Suba IV를 집착시킨 이중 연마 패드를 사용하였다. 헤드는 4인치 웨이퍼를 장착할 수 있는 구조로써, 평균 공기압은 5 kg/cm<sup>2</sup> 이상으로 유지하였으며, 슬러리 공급장치는 맥동식 펌프가 장착되어 있는 것을 사용하였다.

표 1은 실험에서 사용된 CMP 공정 변수를 요약한 것으로, 테이블 속도와 헤드 속도는 동일하게 20 rpm으로 적용하였고, 연마 압력은 40 g/cm<sup>2</sup>, 슬러리 유속은 30 ml/min, 연마 시간은 모두 60 초로 동일하게 설정하여 실험하였다. 슬러리에 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가 시 분산을 돕기 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<sub>4</sub>OH에 세정한 후, 4분동안 초음파 세척기를 이용하여 클리닝하였다.

표 1. CMP 장비의 공정 조건.

Table 1. Process conditions of CMP equipment.

Table speed	20 rpm
Head speed	20 rpm
Down force	40 g/cm <sup>2</sup>
Slurry flow rate	30 ml/min
Polishing time	60 sec

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 카우프만[6]에 의해 제안된 금속 CMP 메카니즘을 개략적으로 나타낸 것으로, 그림 2(a)는 슬러리 내의 함유된 산화제에 의해 형성된 부동태 층의 형성 및 연마되는 메카니즘을 보인 것이다. 카우프만의 제안에 따르면, 먼저 1 단계로 금속 막의 낮은 지역과 높은 지역 모두에 슬러리 내의 함유된 산화제로 인해 부동태(passivation)층이 형성되고, 2 단계로 높은 지역에서 형성된 부동태층은 금속 막보다 강도가 낮기 때문에 연마 패드와 연마 입자에 의해 기계적인 연마가 일어나지만, 낮은 지역에서 형성된 부동태층은 연마 패드와

직접적으로 접촉하지 않기 때문에 기계적인 연마가 일어나지 않는다. 그 후, 기계적인 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. 마지막 3 단계로, 이러한 1 단계와 2 단계의 계속적인 반복 공정으로 인해 금속 막의 표면의 광역 평탄화가 이루어진다. 그림 2(b)는 슬러리 연마 입자에 의한 CMP 메카니즘을 개략적으로 나타낸 것으로, 슬러리의 산화제에 의해 형성된 부동태층이 연마 패드와 금속 막 사이의 알루미나 연마 입자에 의해 기계적인 연마가 이루어져 광역 평탄화가 이루어짐을 제안하는 모델이다.

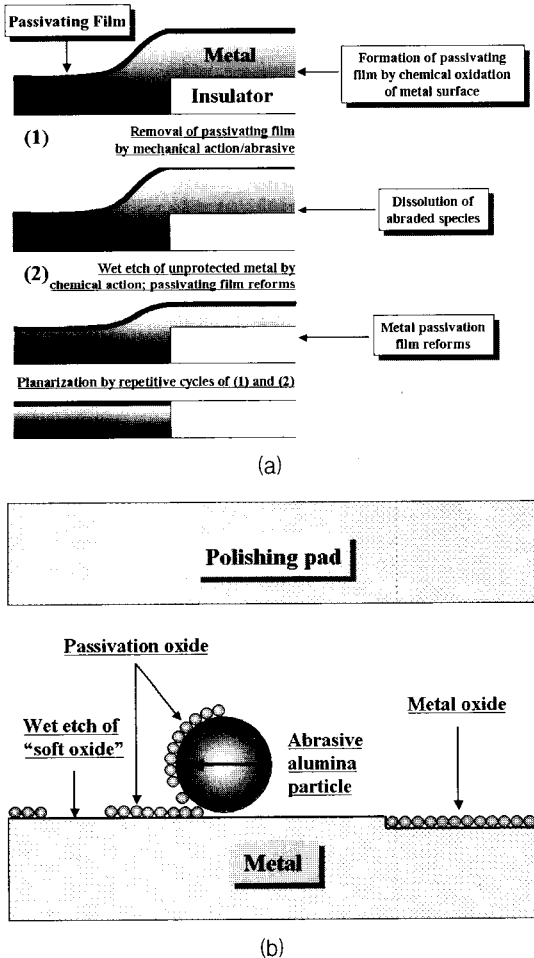


그림 2. 금속 CMP 메카니즘 개략도[6].  
Fig. 2. Schematic of metal CMP mechanisms[6].

그림 3은 W/Ti 막에 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 연마 제거율과 연마 선택비를 나타낸 것이다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 1 wt%부터 9 wt%까지 계속 증가 시켜가며 첨가한 결과, 연마 제거율 측면에서 W 막과 Ti 막 모두 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 5 wt%까지 선형적으로 증가하여 5 wt%에서 가장 높은 연마 제거율을 보였으나, 그 이상의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하면 비선형적인 연마 제거율을 나타내었다. 이는 헤르난데스[10] 등에 의해 발표된 연구 결과와 거의 일치함을 알 수 있다. 헤르난데스의 해석에 따르면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량이 5 wt% 이하일 경우에는 WO<sub>3</sub>의 부동태 층이 충분히 형성되지 못하고, 불안정한 WO<sub>x</sub> 막을 형성하여 텅스텐 연마가 텅스텐 자체의 낮은 산화 속도 및 연마제의 기계적인 힘에 의해서만 제어되었으나, 5 wt% 이상의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 경우에는 부동태층인 WO<sub>3</sub>의 형성과 식각(etching)이 거의 동시에 이루어져 비선형적인 연마 제거율을 나타내었다. 그러나, 5 wt%를 첨가하였을 경우에는 텅스텐이 충분한 WO<sub>3</sub>의 부동태 층을 형성하여 기계적·화학적 작용이 동시에 작용하기 때문에 연마 제거율이 가장 우수한 것으로 생각된다. 또한, W막과 Ti막의 연마 선택비 측면에서도 1.4 : 1로 나타나 5 wt%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 경우에 매우 양호한 특성을 나타내었다.

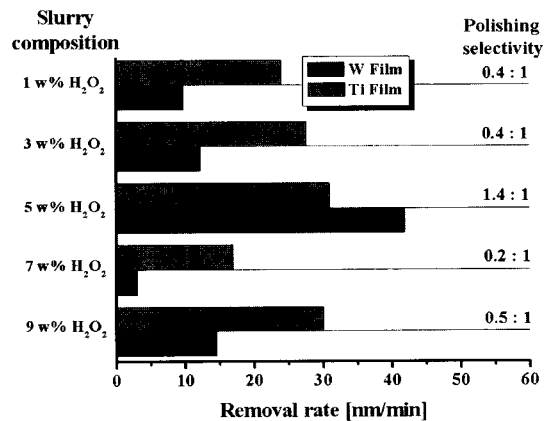


그림 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 W/Ti 막의 연마 제거율과 연마 선택비.  
Fig. 3. Removal rate and selectivity of W/Ti film as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

이러한 결과는, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 W/Ti 막의 RMS 거칠기를 비교한 그림 4에서도 거의 일치함을 알 수 있다. 1 wt%부터 9 wt%까지의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 계속 증가시켜가며 첨가한 결과, RMS 거칠기

는 W 막과 Ti 막 모두 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 5 wt%까지 선형적으로 감소하여 5 wt%에서 W/Ti 막의 RMS 거칠기가 각각 3.4 nm와 2.81 nm로 가장 우수한 RMS 거칠기를 보였으나, 그 이상의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하면 비선형적인 RMS 거칠기를 나타내었다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이, 5 wt% 이하에서는 텅스텐 자체의 낮은 산화 속도 및 연마제의 기계적인 힘에 의해서만 제어되었고, 5 wt% 이상에서는 WO<sub>3</sub>의 형성과 etch가 거의 동시에 이루어졌으나, 5 wt%를 첨가하였을 경우에는 충분한 WO<sub>3</sub>의 부동태 층을 형성하여 가장 우수한 RMS 거칠기를 나타낸 것으로 생각된다. 즉 산화제 첨가 농도가 증가함에 따라 5 wt% 농도에서 텅스텐 표면에 생성되는 WO<sub>3</sub> 부동태 층이 가장 적절히 형성됨을 알 수 있었다.

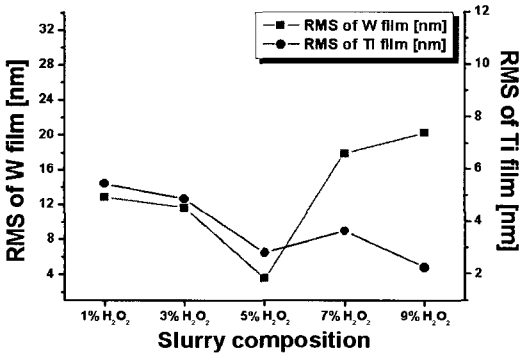
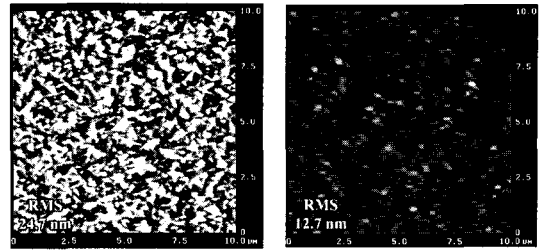


그림 4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 W/Ti 막의 RMS 거칠기.

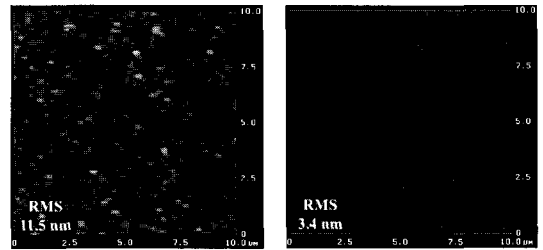
Fig. 4. RMS roughness of W/Ti film as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

그림 5는 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 W/Ti 막의 AFM 사진을 비교한 것이다. W막의 CMP 전의 RMS 거칠기는 24.7 nm로 불균일하였으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량을 계속 증가시키면서 CMP한 결과 5 wt%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 경우에 3.4 nm로 표면 거칠기가 개선되었다. 또한 Ti막의 경우에는 CMP 전에 2.58 nm로 우수하였으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 5 wt% 첨가하여 CMP한 후의 RMS 거칠기가 2.80 nm로 약간 증가하는 비이상적인 표면특성을 나타내었다. 이는 CMP 연마에 의한 직접적인 결과라기보다는, CMP 후 세정이 확실하게 이루어지지 않아 연마 입자등 오염원이 잔류하게 된 결과라고 생각된다. 그러나 CMP 공정 후 연마 제거 및 비균일도 측면에서 볼 때 CMP 전보다 더 개선된 평탄화 특성을 확인하였다.



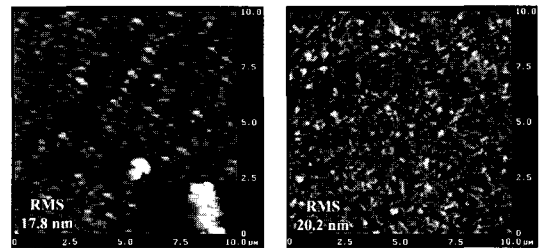
(a)

(b)



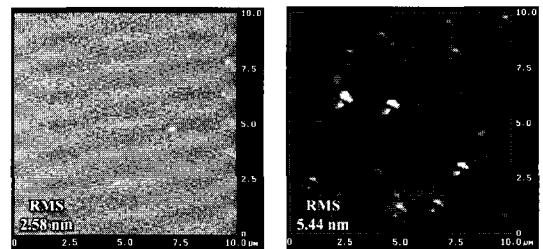
(c)

(d)



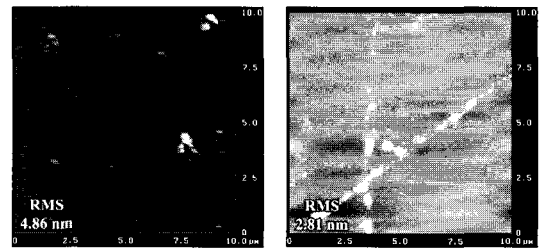
(e)

(f)



(g)

(h)



(i)

(j)

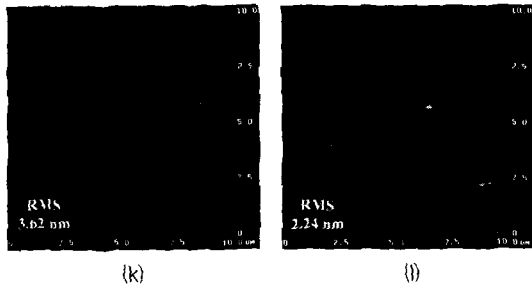


그림 5.  $H_2O_2$ 의 첨가량에 따른 W/Ti 막의 AFM 사진. (a) W 막의 CMP 전 AFM 사진. (b) 1 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 W 막의 AFM 사진. (c) 3 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 W 막의 AFM 사진. (d) 5 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 W 막의 AFM 사진. (e) 7 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 W 막의 AFM 사진. (f) 9 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 W 막의 AFM 사진. (g) Ti 막의 CMP 전 AFM 사진. (h) 1 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 Ti 막의 AFM 사진. (i) 3 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 Ti 막의 AFM 사진. (j) 5 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 Ti 막의 AFM 사진. (k) 7 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 Ti 막의 AFM 사진. (l) 9 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 Ti 막의 AFM 사진.

Fig. 5. AFM image of W/Ti film as a function of  $H_2O_2$ . (a) Before CMP AFM image of W film. (b) AFM image of W film as a function of 1 wt%  $H_2O_2$ . (c) AFM image of W film as a function of 3 wt%  $H_2O_2$ . (d) AFM image of W film as a function of 5 wt%  $H_2O_2$ . (e) AFM image of W film as a function of 7 wt%  $H_2O_2$ . (f) AFM image of W film as a function of 9 wt%  $H_2O_2$ . (g) Before CMP AFM image of Ti film. (h) AFM image of Ti film as a function of 1 wt%  $H_2O_2$ . (i) AFM image of Ti film as a function of 3 wt%  $H_2O_2$ . (j) AFM image of Ti film as a function of 5 wt%  $H_2O_2$ . (k) AFM image of Ti film as a function of 7 wt%  $H_2O_2$ . (l) AFM image of Ti film as a function of 9 wt%  $H_2O_2$ .

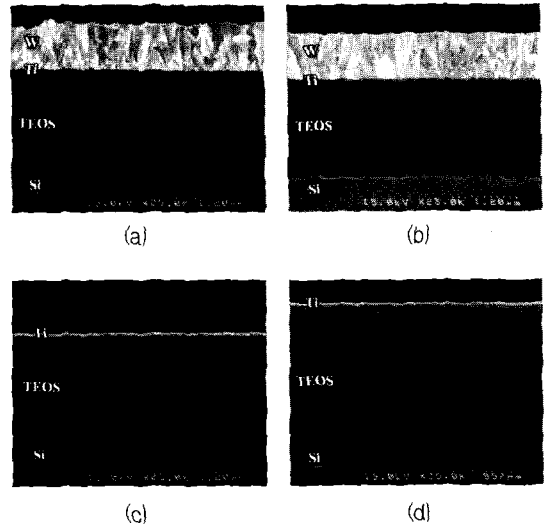


그림 6. 5 wt%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 W/Ti 막의 CMP 전·후 SEM 사진. (a) W 막의 CMP 전 SEM 사진. (b) W 막의 CMP 후 SEM 사진. (c) Ti 막의 CMP 전 SEM 사진. (d) Ti 막의 CMP 후 SEM 사진.

Fig. 6. Before and after CMP SEM image of W/Ti film as a function of 5 wt%  $H_2O_2$ . (a) Before CMP SEM image of W film. (b) After CMP SEM image of W film. (c) Before CMP SEM image of Ti film. (d) After CMP SEM image of Ti film.

이상의 결과에서 5 wt%의  $H_2O_2$ 를 첨가한 경우가 가장 적절한 상태로 추측되어 SEM 표면을 분석하였다. 그림 6은 산화제인 5 wt%의  $H_2O_2$  첨가에 따른 W/Ti 막의 CMP 전·후의 SEM 단면 사진을 비교한 것이다. 연마하기 전의 W 막과 Ti 막은 표면의 거칠기가 상당히 컸으나, 5 wt%의  $H_2O_2$ 를 슬러리 내에 첨가하여 CMP한 경우 W 막과 Ti 막 모두 표면의 거칠기에 대한 문제점들이 개선되어 짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는, 산화제의 특성을 알아보기 위해 W/Ti막에 대해 CMP 공정을 수행하였고, 각각의 금속 막에 대해 연마 선택비와 연마 제거율을 개선하기 위해 산화제로  $H_2O_2$ 를 1 wt%에서부터 9

wt%까지 첨가량을 증가시키며 실험한 결과, 5 wt%를 첨가하였을 경우에 텅스텐이 충분한 WO<sub>3</sub>의 부동태 층이 형성되어 기계적·화학적 작용이 동시에 이루어지기 때문에 높은 연마 제거율을 나타내었으며, 연마 선택비 측면에서도 비교적 양호한 결과를 나타내었다. 또한, SEM과 AFM 분석 결과, 표면 형상과 RMS 거칠기가 개선된 평탄화 특성을 얻었다. 향후, CMP 후 세정 공정상의 문제점과 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 한국학술진흥재단 중점연구소의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-005-D00011).

### 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] Heyvaert, M. Van Hove, A. Witvrouw, K. Maex, A. Saerens, P. Roussel, and H. Bender, "Effect of oxide and W-CMP on the material properties and electromigration behaviour of layered aluminum metallisations", *Microelectronic Engineering*, Vol. 50, p. 291, 2000.
- [3] 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, No. 1-4, p. 463, 2003.
- [4] 김상용, 서용진, "STI-CMP 공정 적용을 위한 연마 정지점 고찰", 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 175, 2001.
- [5] 김상용, 서용진, 이우선, 이강현, 장의구, "슬러리와 패드 변화에 따른 텅스텐 플러그 CMP 공정의 최적화", 전기전자재료학회논문지, 13권, 7호, p. 568, 2000.
- [6] D. Tamboli, S. Seal, V. Desai, and A. Maury, "Studies on passivation behavior of tungsten in application to chemical mechanical polishing", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 17, No. 4, p. 1168, 1999.
- [7] 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.
- [8] 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, No. 4, p. 478, 2003.
- [9] J. W. Hsu, S. Y. Chiu, Y. L. Wang, B. T. Dai, M. S. Tsai, M. S. Feng, and H. C. Shih "The removal selectivity of titanium and aluminum in chemical mechanical planarization", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 149, No. 3, p. G204, 2002.
- [10] J. Hernandez, P. Wrschka, and G. S. Oehrlein, "Surface chemistry studies of copper chemical mechanical planarization", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 148, No. 7, p. G359, 2001.