

## H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화제가 W/Ti 박막의 전기화학적 분극특성 및 CMP 성능에 미치는 영향

### Electrochemical Polarization Characteristics and Effect of the CMP Performances of Tungsten and Titanium Film by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidizer

나은영<sup>1</sup>, 서용진<sup>2</sup>, 이우선<sup>3,a</sup>  
(Eun-Young Na<sup>1</sup>, Yong-Jin Seo<sup>2</sup>, and Woo-Sun Lee<sup>3,a</sup>)

#### Abstract

CMP(chemical mechanical polishing) process has been attracted as an essential technology of multi-level interconnection. Also CMP process got into key process for global planarization in the chip manufacturing process. In this study, potentiodynamic polarization was carried out to investigate the influences of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and metal oxide formation through the passivation on tungsten and titanium. Fortunately, the electrochemical behaviors of tungsten and titanium are similar, an one may expect. As an experimental result, electrochemical corrosion of the 5 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of tungsten and titanium films was higher than the other concentrations. According to the analysis, the oxidation state and microstructure of surface layer were strongly influenced by different oxidizer concentration. Moreover, the oxidation kinetics and resulting chemical state of oxide layer played critical roles in determining the overall CMP performance. Therefore, we conclude that the CMP characteristics tungsten and titanium metal layer including surface roughness were strongly dependent on the amounts of hydrogen peroxide oxidizer.

**Key Words** : Potentiodynamic polarization test, Chemical mechanical polishing(CMP), Removal rate, Electrochemical corrosion

#### 1. 서론

금속막에 대한 CMP(chemical mechanical polishing : 화학기계적 연마) 공정은 주로 산화막을 식각하여 콘택홀(contact hole)이나 음각한 배선모양을 만든 후, Ti, Ta 등의 확산 방지막과 W, Al 또는 Cu 등의 배선용 금속막을 증착하고, 이러한 금속 막을 연마하여 하부의 확산 방지막까지 제거

한 후, 산화막에서 연마의 정지가 일어나야 한다 [1-3]. 텅스텐 CMP는 슬러리 내에 첨가된 산화제에 의해 텅스텐 표면에 WO<sub>3</sub>라는 부동태층이 형성되고, 티타늄의 경우 TiO<sub>2</sub>의 산화피막이 형성되어 이렇게 형성된 부동태 층은 다시 슬러리 입자들에 의해 기계적인 제거가 반복적인 작용에 의해 이루어지며 연마된다[4]. 반면 Ti는 산소에 대한 친화력이 강하여 산화물과 금속의 집착층으로 사용되고 있으나 비활성 금속으로 예칭이 까다로워 이를 제거하는 것은 매우 어렵다. 일반적으로 금속 CMP에 사용되는 슬러리의 경우 식각제와 부동태 화제가 들어있다. 이때 낮은 지역은 부동태층이 형성됨으로써 식각제에 의한 식각으로부터 보호가 되고, 돌출한 부분의 부동태층은 패드와 닿아 연마 입자의 기계적인 가공에 의해 그 표면이 식각에 노출되게 된다. 다시 말해, 낮은 부분은 연마입자

1. 조선대학교 에너지자원 신기술연구소

2. 대불대학교 전기전자공학과

3. 조선대학교 전기공학과

(광주시 동구 서석동 375)

a. Corresponding Author : wslee@chosun.ac.kr

접수일자 : 2005. 2. 23

1차 심사 : 2005. 4. 11

심사완료 : 2005. 4. 13

에 의한 기계가공이 일어나지 않으며 부동태층이 식각으로부터 계속 보호되기 때문에 낮은 연마율을 보이게 된다. CMP 공정의 능률을 결정하는 슬러리의 변수로는 연마입자의 종류 및 특성, 용액의 pH, 연마입자의 슬러리내 안정성 등이 있다. 특히 슬러리내 연마입자는 응집하여 조대한 입자를 형성하게 되며, 침강하려는 경향이 생기므로, 분산의 장기안정성은 슬러리의 원활한 공정내 투입을 위해 매우 중요한 요소이다[5]. 일반적으로 금속 CMP용 슬러리의 산화제(oxidizer)로는  $H_2O_2$ 가 사용되고 있고, 연마제로는 알루미나( $Al_2O_3$ )를 사용하고 있다. 그러나 이러한 산화제는 CMP 공정시 대상 연마면에 Fe의 오염이나 스크래치,  $SiO_2$ 의 표면이 거칠어지는 것, W/Ti/TiN/ $SiO_2$ 의 선택성이 나빠지는 등 해결해야 할 과제가 남아있다[6,7]. 따라서 금속 CMP 공정시 사용 되어지는 슬러리 및 산화제의 특성 평가는 중요하다. 산화제의 영향에 따라 연마율의 차이 즉, CMP 특성의 변화를 보이고 있기 때문에 슬러리에 알맞은 산화제를 선택하고, 투입량 또한 최적화가 필요하다. 텅스텐 CMP용 슬러리는 용액 내 산화제에 의해 형성된 표면의 부동태 층이 텅스텐보다 경도가 낮아서 연마 제거율을 높이는 효과로 인해 매우 중요한 역할을 하고 있다.  $H_2O_2$ 를 산화제로 하는 텅스텐 CMP와 티타늄 CMP 공정에 관해서는 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다[4,6,8]. 그러나 최적의 산화제 조건에 따른 박막의 전기화학적 특성과 CMP의 기계적 특성의 상호작용에 대한 전반적인 고찰에 관해서는 논의된 바가 거의 없다. 따라서 본 연구에서는  $H_2O_2$  함량을 변수로 하여 W 박막과 Ti 박막을 대상으로 전기화학적 특성을 정성·정량적인 평가 방법으로 동전위 분극시험을 행하였다. 그리고 전기화학적 분극특성과 CMP 연마특성과의 상호관계를 고찰하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 10,000 Å 두께의 TEOS (Tetraethylortho silicate) 산화막이 증착된 실리콘 웨이퍼 위에 8,000 Å의 W 막과 1,000 Å의 Ti 막이 증착된 2 cm×2 cm의 시험절편을 사용하였다. 분극 실험장치는 CMS-100 software와 Gamry 사의 Potentiostat를 이용하여 실시하였다. 여기서 기준전극은 포화카로멜전극(Saturated calomel electrode, SCE), 상대전극은 고밀도 탄소봉(Carbon electrode)을 사용하였다. 이때 동전위 분극시험의 인

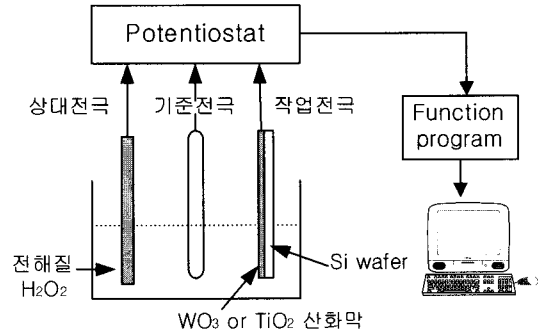


그림 1. 분극시험 개략도.

Fig. 1. The schematic diagram of polarization test.

가 전위는 -500 mV/SCE에서 +1,000 mV/SCE 까지 1 mV/sec 주사속도로 양극분극을 측정하였다. 분극시험 조건은  $H_2O_2$  농도에 따른 부식전위, 부식전류밀도 등의 부식거동을 분석하였고, 용액의 온도는 25 °C로 조절하였다. 전기화학적 분극시험의 실험장비 개략도를 그림 1에 도시하였다.

CMP 장비는 POLI-380AF를 사용하였고, 그림 2에 연마장치의 조작 부분, 헤드 부분, 테이블 부분을 나타내었다. 연마패드는 IC 1300(hard pad)과 Suba IV(soft pad)를 PASII로 집착시킨 16인치 크기의 이중 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. 실험에서 사용된 CMP 공정변수로서, 테이블 속도와 헤드 속도는 동일하게 20 rpm으로 적용하였고, 연마 헤드압력은 40 kg/cm<sup>2</sup>, 슬러리 유속은 30 ml/min, 연마시간은 모두 60초로 동일하게 설정하여 실험하였다. 슬러리에 산화제인  $H_2O_2$ 를 첨가시 분산을 돕기 위해 Sonic Tech.사의 초음파 분산기를 이용하였으며, 혼합된 슬러리의 에이징(aging) 현상 및 침전을 방지하기 위해 연마 전 교반기를 사용하여 충분히 교반시켜 주었다. Post-CMP 세정 공정으로 먼저 20초 동안 2%의  $NH_4OH$ 에 세정한 후, 4분동안 초음파 세척기를 이용하여 클리닝하였다. 일반적으로 텅스텐은 산화막보다 경도가 크기 때문에 실리카 파티클을 보다 경도가 큰 알루미나 파티클이 사용된다. 따라서 본 실험에서 주로 사용된 슬러리는 pH가 3.5-4인 알루미나( $Al_2O_3$ ) 계열의 상용화된 텅스텐용 슬러리(MSW 2000A)였으며, 연마 선택비 및 전기적 특성을 고찰하기 위해  $H_2O_2$

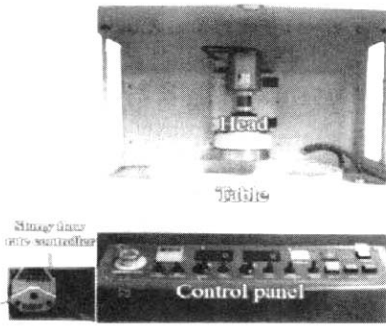


그림 2. G&P Technology사의 POLI-380 CMP 장치.

Fig. 2. POLI-380 CMP equipment of G & P technology company.

를 1 vol%에서부터 9 vol%까지 투입량을 조절하여 CMP 특성을 알아보았다. 그리고 전기화학적 평가에 따른 조건별 CMP 연마 후 RMS(root mean square) 표면 거칠기 분석을 위해 CMP 전·후의 텅스텐 및 티타늄 표면상의 오염된 파티클의 존재 여부를 AFM(atomic force microscope) 측정을 통하여 비교 고찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

전기화학적 분석시험결과에서 부식전위( $E_{corr}$ )와 부식전류밀도( $I_{corr}$ ), 부동태전류밀도( $I_p$ ) 및 임계전류밀도( $I_{crit}$ ) 및 파괴전위( $E_b$ ) 등으로 내식성을 비교·관별할 수 있으며  $E_{corr}$ 와  $E_b$ 가 낮거나  $I_{corr}$ ,  $I_p$  및  $I_{crit}$ 가 커지수록 부식이 심하다. 그림 3은 W 박막에 사용된  $H_2O_2$  산화제 농도에 따른 동전위 분극곡선을 나타내었고, 그림 4에  $H_2O_2$  산화제 농도에 따른 부식전위와 부식전류밀도값을 정리하였다.

1, 3, 5, 7과 9 vol%  $H_2O_2$  산화제 농도의 경우 각각 부식전위는 -135, +3, -140, -43 과 +73 mV/SCE였고, 부식전류밀도는  $50 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $199 \times 10^{-3}$ ,  $0.063 \times 10^{-3}$  과  $0.19 \times 10^{-3} \mu A/cm^2$  였다. 이때 5 vol%  $H_2O_2$ 의 경우 부식전위는 -140 mV/SCE로 가장 낮은 값을 보였고, 부식전류밀도는  $199 \times 10^{-3} \mu A/cm^2$  로 최대값을 보여 우수한 부식성을 보였다. 이러한 이유는  $H_2O_2$ 의 첨가량이 5 vol% 이하일 경우에는  $WO_3$  ( $W^{6+} + 3O^{2-} = WO_3$ ) 부동태 층이 충분히 형성되지 못하고, 불안정한  $WO_x$  막을 형성되

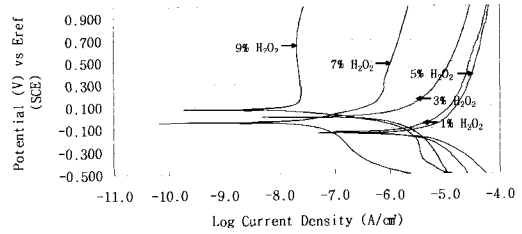


그림 3. 산화제 농도에 따른 W 박막의 분극곡선.

Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves for tungsten film as a function of  $H_2O_2$  concentrations.

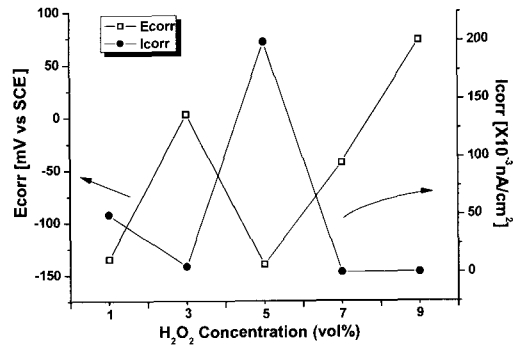


그림 4. 산화제 농도에 따른 W 박막의 부식전위 및 부식전류밀도.

Fig. 4. Effect of  $H_2O_2$  concentration on corrosion potential and corrosion current density of tungsten film.

기 때문으로 사료된다. 한편 5 vol% 이상의 경우 과부동태막이 형성되어 내식성이 우수해짐을 알 수 있다. 또한 3 vol% 또는 7 vol%에 비교해서 5 vol%에서는 부식전류밀도가 거의 150~200배 증가함을 알 수 있다. 이는 산화제가 분해속도를 상당히 증가시킬 수 있음을 암시한다. 그림 5는 Ti 박막에 사용된 산화제에 따른 동전위 분극곡선을 나타내었고, 그림 6에  $H_2O_2$  산화제 농도에 따른 부식전위와 부식전류밀도값을 정리하였다.

1, 3, 5, 7, 9 및 10 vol%  $H_2O_2$  산화제 농도의 경우 각각 부식전위는 145, 160, 75, 230, 280 및 280 mV/SCE였고, 부식전류밀도는  $2.51 \times 10^{-3}$ ,  $3.98 \times 10^{-3}$ ,  $1.58 \times 10^{-3}$ ,  $1.00 \times 10^{-3}$ ,  $0.79 \times 10^{-3}$  및  $0.32 \times 10^{-3}$

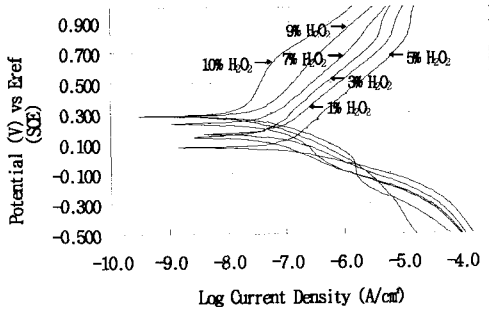


그림 5. 산화제 농도에 따른 Ti 박막의 분극곡선.  
 Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves for titanium film as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations.

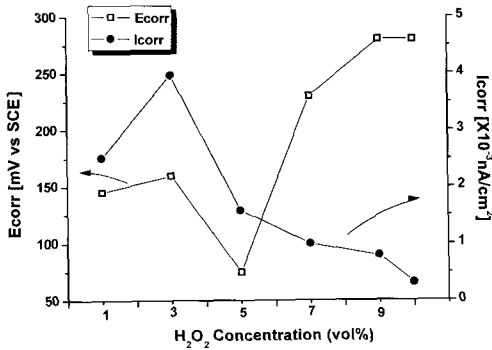


그림 6. 산화제 농도에 따른 Ti 박막의 부식전위 및 부식전류밀도.  
 Fig. 6. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on corrosion potential and corrosion current density of titanium film.

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 였다. 다시말해, 1 vol%에서 10 vol%로 산화제 투입량 증가에 따라 부식전위는 비선형적으로 나타났고, 5 vol%에서 75 mV/SCE 가장 낮은 부식전위를 보였다. 반면 부식전류밀도는 1 vol%에서 3 vol%까지는 증가하다가 3 vol%에서 10 vol%까지는 낮아졌다. 따라서 Ti 박막은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 3~5 vol% 범위에서 높은 부식성을 보였고, 9~10 vol%에서 내식성이 우수함을 알 수 있었다. 이러한 이유는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량이 5 vol% 이하일 경우에는 TiO<sub>2</sub> ( $\text{Ti}^{3+} + 2\text{O}^{2-} = \text{TiO}_2$ ) 부동태 층이 충분히 형성되지 못하고, 불안정한 TiOx 막을 형성되기 때문으로 사료된다. 이와 같이 산화제 함량에 따라 분해 속도를 변화시키는 것을 알 수 있다.

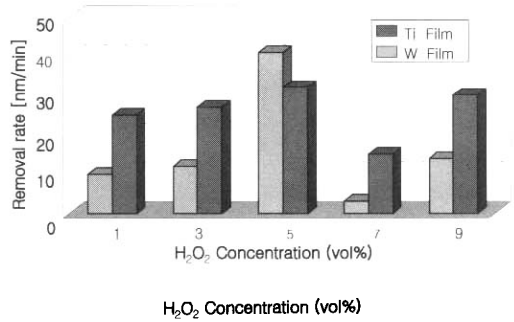


그림 7. 산화제 농도에 따른 W와 Ti 막의 연마제 거울.  
 Fig. 7. Removal rate of W and Ti film as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations.

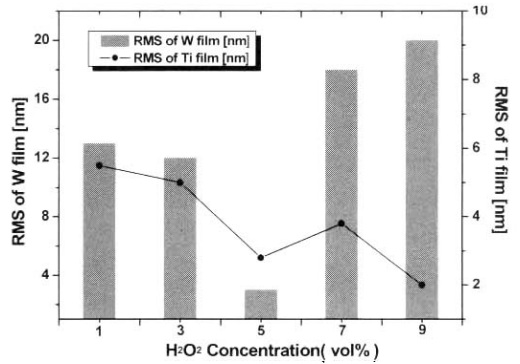


그림 8. 산화제 농도에 따른 W와 Ti 막의 RMS 거칠기.  
 Fig. 8. RMS roughness of W and Ti film as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations.

그림 7은 W과 Ti 박막에 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 CMP 특성을 연마 제거율로 나타낸 것이다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 1 vol%부터 9 vol%까지 계속 증가 시켜가며 첨가한 결과, W 박막의 연마제거율은 1, 3, 5, 7과 9 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화제 농도의 경우 각각 25, 32, 15과 30 nm/min을 보였고, Ti 박막의 연마제거율은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화제 농도별 각각 10, 12, 41, 3과 14 nm/min을 보였다. 이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 5 vol%에서 각각 32 nm/min 와 41 nm/min 로 가장 높은 연마제거율을 보임을 알 수 있었다.

이는 헤르난데스 등에 의해 발표된 연구 결과와 거의 일치함을 알 수 있다[9]. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량이 5 vol% 이하일 경우에는 불안정한 WOx 막을 형성하여 텅스텐 연마가 텅스텐 자체의 낮은 산화속도

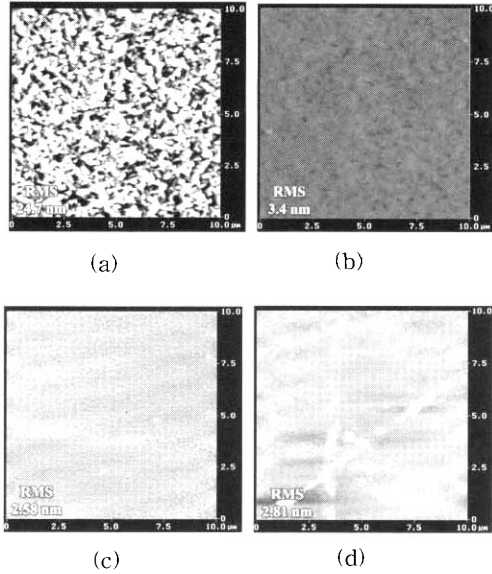


그림 9.  $H_2O_2$ 의 첨가량에 따른 W와 Ti 막의 AFM 사진 (a) W 막의 CMP 전 (b) 5 vol%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 W 막 (c) Ti 막의 CMP 전 (d) 5 vol%  $H_2O_2$ 의 첨가에 따른 Ti 막.

Fig. 9. AFM image of W/Ti film as a function of  $H_2O_2$  concentrations. (a) Before CMP of W film (b) W film of 5 vol%  $H_2O_2$  (c) Before CMP of Ti film (d) Ti film of 5 vol%  $H_2O_2$ .

및 연마제의 기계적인 힘에 의해서만 제어되었으나, 5 vol% 이상의  $H_2O_2$ 를 첨가한 경우 부동태층인  $WO_3$ 의 형성과 식각(etching)이 거의 동시에 이루어져 비선형적인 연마 제거율을 나타내었다. 그러나 5 vol%를 첨가할 경우 텅스텐이 충분한  $WO_3$ 의 부동태 층을 형성하여 기계적·화학적 작용이 동시에 작용하기 때문에 연마 제거율이 가장 우수한 것으로 생각된다. 이 결과는 앞서 실험한 분극 시험과 동일한 경향을 보였다. 이러한 결과는  $H_2O_2$ 의 첨가량에 따른 W 막과 Ti 막의 RMS 거칠기를 비교한 그림 8에서도 거의 일치함을 알 수 있다.

RMS 거칠기는 W 막과 Ti 막 모두  $H_2O_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 5 vol%까지 선형적으로 감소하여 5 vol%에서 W막과 Ti 막의 RMS 거칠기가 각각 3.4 nm와 2.81 nm로 가장 우수한 RMS 거칠기를 보였으나, 그 이상의  $H_2O_2$ 를 첨가하면 비선형적인 RMS 거칠기를 나타내었다. 이는 앞에

서 설명한 바와 같이, 5 vol% 이하에서는 텅스텐과 타타늄 자체의 낮은 산화 속도 및 연마제의 기계적인 힘에 의해서만 제어되었고, 5 vol% 이상에서는  $WO_3$ 와  $TiO_2$  형성과 식각이 거의 동시에 이루어졌으나, 5 vol%를 첨가하였을 경우에는 충분한  $WO_3$ 와  $TiO_2$  산화막을 형성하여 가장 우수한 RMS 거칠기를 나타낸 것으로 생각된다. 산화제인  $H_2O_2$ 의 첨가량에 따른 W막과 Ti막의 AFM 사진을 비교한 결과를 그림 9에 나타내었다. W막의 CMP 전 RMS 거칠기는 24.7 nm로 불균일하였으나,  $H_2O_2$ 의 첨가량을 계속 증가시키면서 CMP한 결과 5 vol%의  $H_2O_2$ 를 첨가한 경우에 3.4 nm로 표면 거칠기가 개선되었다. 또한 Ti막의 경우에는 CMP 전에 2.58 nm로 우수하였으나,  $H_2O_2$ 를 5 vol% 첨가하여 CMP한 후의 RMS 거칠기가 2.81 nm로 약간 증가하는 비이상적인 표면특성을 나타내었다. 이는 CMP 연마에 의한 직접적인 결과라기보다는, CMP 후 세정이 확실하게 이루어지지 않아 연마 입자 등 오염원이 잔류하게 된 결과라고 생각된다. 그러나 CMP 공정 후 연마 제거율 및 비균일도 측면에서 볼 때 CMP 전보다 더 개선된 평탄화 특성을 확인하였다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 산화제의 특성을 알아보기 위해 W 박막과 Ti 박막에 대한 분극시험과 CMP 공정을 수행하여 전기화학적 성질과 기계적인 성질을 비교 분석하였다. 그리고 이 실험에서의 목적으로 산화제 조건에 따른 전기화학적, 기계적 결과를 분석하여 W 막과 Ti 막의 CMP 최적의 산화제 조건을 규명하였다. 전기화학적 분석 결과 W과 Ti막의 경우 각각 5 vol% 와 3~5 vol%의  $H_2O_2$ 에서는 부식전위가 가장 낮고, 부식속도가 증가하여 부식성의 우수함을 알 수 있었다. 기계적인 분석에서는 5 vol%의  $H_2O_2$ 에서 W 막의 경우  $WO_3$ 의 산화막이 형성되고, Ti 막의 경우  $TiO_2$ 의 산화막이 형성되어 기계적·화학적 작용이 동시에 이루어져 높은 연마 제거율을 나타냈다. 또한 AFM 분석결과, 표면 형상과 RMS 거칠기가 개선된 평탄화 특성을 얻을 수 있었다. 이러한 이유는 산화층의 형성이  $H_2O_2$  함량에 따라서 서로 다르게 형성되기 때문이라고 사료된다. 향후, CMP 후 세정공정상의 문제점과 슬러리 내의 산화제인  $H_2O_2$ 를 첨가했을 경우 각 박막에 형성되는 부동태층에 대한 다각도의 많은 연구가 병행되어야 할 것으로 사료된다.

### 감사의 글

이 논문은 2005년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

### 참고 문헌

- [1] J. Huang, H. C. Chen, J. Y. Wu, and W. Lur, "Investiation of CMP micro-scratch in the fabrication of sub-quarter micron VLSI circuit", Proceeding of CMP-MIC, p. 77, 1999.
- [2] M. Lin, C. Y. Chang, D. C. Liao, B. Wang, and Allen Henderson, "Improved STI CMP technology for micro-scratch issue", proceedings of CMP-MIC, p. 322, 1999.
- [3] 김상용, 서용진, 김태형, 이우선, 김창일, 장의구, "Chemical mechanical polishing 공정을 이용한 multilevel metal 구조의 광역평탄화에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 11권, 12호, p. 1084, 1998.
- [4] 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.
- [5] J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, and R. J. Gutmann, "Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials", p. 274, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- [6] Y. J. Seo and W. S. Lee, "Effects of oxidant additives for exact selectivity control of W- and Ti-CMP process", Microelectron. Eng., Vol. 77, No. 2, p. 132, 2005.
- [7] S. Y. Kim, Y. J. Seo, W. S. Lee, and E. G. Chang, "Study of micro-defect on oxide CMP in VLSI circuits", Electrochem. Soc., Proc., Vol. 99, p. 275, 1999.
- [8] 나은영, 서용진, 이우선, "혼합 산화제를 사용한 텅스텐 막의 전기화학적 부식 및 CMP 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 4호, p. 303, 2005.
- [9] J. Henandez, P. Wrschka, and G. S. Oehrlein, "Surface chemistry studies of copper chemical mechanical planarization", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 7, p. G359, 2001.