

산화제 첨가에 따른 백금 전극 물질의 연마 특성

고필주<sup>1</sup>, 김남훈<sup>2</sup>, 이우선<sup>1</sup>  
 조선대학교 전기공학과<sup>1</sup>, 조선대학교 에너지자원신기술연구소<sup>2</sup>

Polishing Characteristics of Pt Electrode Materials by Addition of Oxidizer

Pil-Ju Ko<sup>1</sup>, Nam-Hoon Kim<sup>2</sup>, Woo-Sun Lee<sup>1</sup>  
 Dept. of Electrical Eng., Chosun Univ.<sup>1</sup>, Research Institute of Energy Resources Technology, Chosun Univ.<sup>2</sup>

**Abstract** - Platinum is a candidate of top and bottom electrode in ferroelectric random access memory and dynamic random access memory. High dielectric materials and ferroelectric materials were generally patterned by plasma etching, however, the low etch rate and low etching profile were reported. We proposed the damascene process of high dielectric materials and ferroelectric materials for patterning process through the chemical mechanical polishing process. At this time, platinum as a top electrode was used for the stopper for the end-point detection as *Igarashi model*. Therefore, the control of removal rate in platinum chemical mechanical polishing process was required. In this study, an addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidizer to alumina slurry could control the removal rate of platinum. The removal rate of platinum rapidly increased with an addition of 10wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidizer from 24.81nm/min to 113.59nm/min. Within-wafer non-uniformity of platinum after chemical mechanical polishing process was 9.93% with an addition of 5wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidizer.

1. 서 론

정보통신의 발달에 따라서 DRAM(dynamic random access memory)의 capacitance 확보가 소자 고집적화의 중요한 관건이 되었다. 또한 새로운 형태의 FRAM(ferroelectric random access memory)과 같은 비휘발성 소자의 개발 요구가 절실히 요구되어지고 있는 시점이다. 높은 capacitance의 확보를 위해서는 유전체막의 두께를 획기적으로 줄이거나 구조적으로 면적을 증가시키는 방법이 있을 수 있으나, 이는 한계가 있다. 따라서, 유전상수가 대단히 크고 신뢰성이 높은 새로운 물질들이 개발되었다. 이의 요구에 적합한 재료로는 BaTiO<sub>3</sub>, Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 물질들이 있다. 또한 유전체의 잔류분극 특성을 활용한 FRAM 적용에는 Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, (Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>와 같은 강유전체 물질들이 사용되어 진다.

이러한 재료들은 주로 고온의 산소 분위기에서 성장되어 지기 때문에 대체 전극 물질은 결정성이 우수하고 표면에서 산화가 잘 이루어지지 않아야 한다[1]. 현재 전극 물질로는 백금(Pt), Ir, Pd와 같은 다양한 금속들과 RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>와 같은 몇몇 금속 산화물들이 제안되었다. 특히, 이들 중에서 백금은 내산화성이 우수하고, 페로브스카이트 상의 형성이 용이하며, 높은 일함수로 인한 낮은 누설전류특성 및 유전 열화 특성이 우수하여 가장 유력한 전극 물질로 대두되고 있다[2].

본 연구팀에서는 각종 상유전체 및 강유전체의 패턴 형성에 있어서 건식 식각 방법을 대체하여 화학적 기계적 연마 공정으로 damascene 공정을 이용하여 소자를 제작하는 방법을 제안한 바가 있다[3-5]. 화학적 기계적 연마 공정은 플레이트(platen)에 부착된 고분자 물질계열의 패드(pad) 위에 슬러리(slurry)를 공급하고, 웨이퍼 캐리어에 하중을 가하며 웨이퍼의 표면을 연마하는 방법으로 가공물을 탄성 패드에 누르면서 상대 운동시켜 가공물과 친화력이 우수한 부식액으로 화학적 제거를 합과 동시에 초미립자로 기계적 제거를 하는 반도체 공정 중 하나이다[6-8]. 따라서, 화학적 기계적 연마 공정을 통한 강유전체의 패턴 형성은 건식 식각 방법을 통한 상유전체 및 강유전체 패턴 형성 시에 발생하는 낮은 식각률과 수직하지 않은 식각 프로파일 등의 문제점을 개선할 수 있었다[3-5]. 한편 본 연구팀에서는 TEOS막 또는 열산화막을 상부 전극 물질을 상유전체 및 강유전체 화학적 기계적 연마 공정의 연마 정지점 검출을 위한 stopper로 사용하였으나, Igarashi 등의 논문에서는 상부 전극 물질을 연마 정지점 검출을 위한 stopper로 사용하였다[9].

본 연구에서는 상유전체 및 강유전체 물질의 화학적 기계적 연마 공정을 통한 패턴 형성에 있어서 상부 전극으로 유력한 백금의 연마 정지점 사용 가능 여부를 확인하기 위하여 산화제 첨가에 따른 백금의 연마율 및 비균일도(WTWNУ%; within-wafer non-uniformity) 등의 화학적 기계적 연마 특성을 조사하였다. 또한 상부 전극 물질로서의 백금의 평탄화 특성을 표면 거칠기를 조사하여 검토하고자 하였다.

2. 실험

본 연구를 위해서 p-type (100) 방향의 6인치 실리콘(Si) 웨이퍼 (1-30 Ωcm)에 전기로를 사용하여 O<sub>2</sub> 가스 분위기에서 1100℃로 100nm의 열산화막(SiO<sub>2</sub>)을 증착하였다. 백금과의 부착력(adhesion) 향상을 위해서 30nm의

티타늄(Ti)을 DC 스퍼터링 방법으로 4인치 99.999% Ti 타겟으로 증착하였고, 120nm의 백금을 DC 스퍼터링 방법으로 4인치 99.99% Pt 타겟으로 1.0×10<sup>-6</sup>Torr 진공 상태에서 Ar 가스 분위기로 300watt의 DC 파워를 사용하여 증착하였다. 백금의 화학적 기계적 연마 공정을 수행하기 위해 G&P사의 POLI-450 장비를 사용하였다. 화학적 기계적 연마 전후 백금의 연마율은 4-point probe(Chang Min Company)를 이용하여 면저항과 두께의 반비례 관계를 이용하여 측정하였다. 면저항은 측정 오차를 줄이기 위해서 시편당 9회씩 측정하여, 각각의 측정값에 대한 연마율을 계산하고 이의 평균을 구하였다. 테이블의 회전속도는 40rpm 및 헤드의 회전속도는 60rpm으로 일정하게 설정하였고, 헤드압력은 100 gf/cm<sup>2</sup>로 고정하였다. 슬러리 유량은 90ml/min으로 설정하였고, 연마시간은 30초로 고정시키고 실험하였다. 백금의 화학적 기계적 연마 공정을 위한 패드는 Rohm and Haas Electronic Materials Company의 IC-1400<sup>TM</sup>을 사용하였고, 연마 후의 패드 컨디셔닝 공정은 2kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 60초 동안 수행하였다. 백금의 화학적 기계적 연마 공정을 위한 슬러리는 알루미나 슬러리(Rohm and Haas Electronic Materials Company MSW2000A)를 사용하였다. 슬러리의 노화 현상 및 연마제의 침전을 방지하기 위해 연마 전에 교반기를 이용하여 충분히 교반시켜주었으며, CMP 공정 중에도 지속적으로 교반을 시켜주었다. CMP 후의 세정공정은 SC2 용액을 이용하여 세정 후, 4분 동안 초음파 세척하는 시퀀스를 적용하였다. 백금의 산화제 첨가에 따른 화학적 기계적 연마 공정 특성을 알아보기 위하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 1, 3, 5, 10wt% 첨가하며 실험을 진행하였다. 이상과 같은 백금의 화학적 기계적 연마 공정을 위한 공정 변수를 표 1에 나타내었다.

〈표 1〉 백금 화학적 기계적 연마 공정의 공정 변수

CMP parameter	CMP process conditions
Substrate	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si
Pad	IC-1400 <sup>TM</sup>
Slurry	Alumina Slurry
Slurry flow rate	90 ml/min
Head speed	60 rpm
Down Force	100 gf/cm <sup>2</sup>
Table speed	40 rpm
Polishing time	30 sec
Oxidizer	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1, 3, 5, 10wt%
Post-CMP Cleaning	SC2 → Ultrasonic

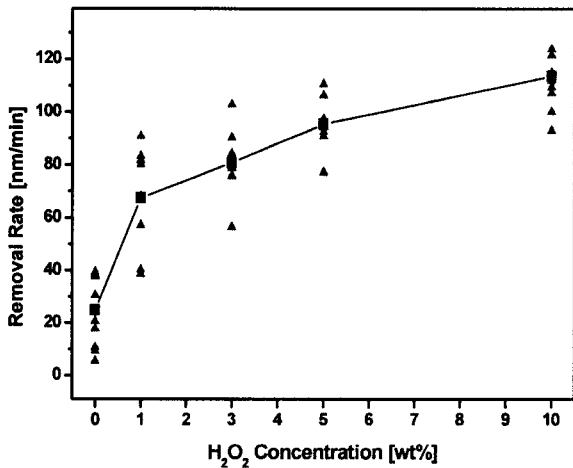
3. 결과 및 고찰

본 연구팀은 최근 연구 발표에서 마이크로 센서의 미세 발열체로 사용되는 백금의 표면 morphology 향상을 위해서 화학적 기계적 연마를 적용한 결과를 발표하였다[10]. 상유전체 및 강유전체 물질의 화학적 기계적 연마 공정의 연마 정지점 검출을 위한 stopper로 사용하기 위한 상부 전극으로서의 백금이 아닌 마이크로 센서의 미세 발열체로서의 백금이기에 전자에서 요구하는 화학적 기계적 연마 공정에서 연마율의 적절한 조정 능력이 아닌 표면의 morphology 향상이 주된 목표이었다. 해당 연구에서는 본 연구팀은 표면 거칠기가 27.15Å이었던 백금을 실리카(silica) 슬러리를 사용하여 24.22Å으로 향상시켰고, 알루미나 슬러리를 사용하여 18.20Å으로 우수한 특성을 얻을 수 있었다. 이는 화학적 기계적 연마 공정을 적용하기 이전의 시료에 비해서 각각 11.8% 및 33.0% 향상된 결과이다. 따라서, 본 연구에서 백금의 우수한 화학적 기계적 연마 공정의 연마율 조정 능력을 확보한다면 다중층(multi-layer) 소자 제조를 위한 상부 전극의 평탄도를 충분히 확보할 수 있을 것으로 예상된다. 또한 보다 우수한 평탄도를 보인 알루미나 슬러리를 본 실험에 있어서 기본적인 슬러리로 선택하여 실험하고자 한다.

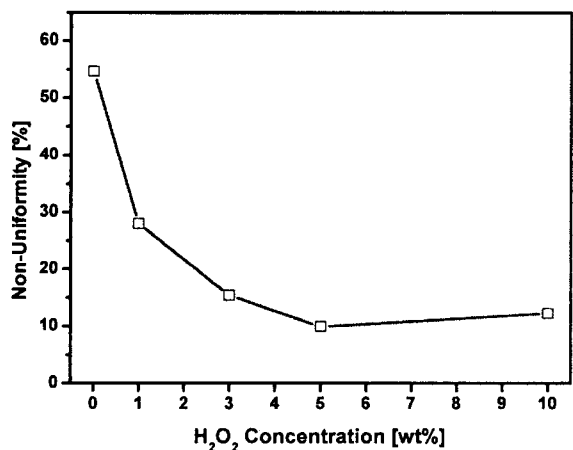
일반적으로 백금은 내산화성이 강하기 때문에 쉽게 산화 및 부식이 되질 않는다고 알려져 있고, C. Marie에 의해 실온에서는 sulphuric 및 caustic

용액에  $K_2S_2O_8$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KClO_3$ , 농축  $HNO_3$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $KMnO_4$ 와 같은 산화제를 첨가하였을 경우에만 산화가 가능하다고 알려져 있다[11,12]. 본 연구팀에서는 알루미늄이나 슬러리에 실험실에서 쉽게 구비가 가능한 농축  $HNO_3$ 를 첨가하여 화학적 기계적 연마 공정을 실행하고자 하였으나, 농축  $HNO_3$ 를 알루미늄이나 슬러리에 첨가하였을 때에 알루미늄 슬러리의 연마제 (abrasive)가 녹아내리는 현상이 발생하여 실험에 적용할 수 없었다. 후속 연구에서 슬러리와 혼합에 있어서 다른 방법을 사용하여 농축  $HNO_3$  산화제를 사용한 백금의 화학적 기계적 연마 공정에 관한 실험을 진행하고자 한다.

따라서, C. Marie에 의해서 제안되지 않은 일반적으로 금속의 화학적 기계적 연마 공정에서 많이 사용되어지는  $H_2O_2$  산화제를 첨가해 가며 백금의 연마율 및 비균일도에 대해서 조사하고자 한다. 이상의 실험 결과를 그림 1에 나타내었다. 당초 예상과는 달리 C. Marie에 의해 거론되어지지 않은 산화제인  $H_2O_2$ 가 1wt% 첨가되었을 때에 연마율은  $H_2O_2$ 가 첨가되지 않았을 때의 24.81nm/min에 비해서 2.5배 이상 향상된 67.41nm/min을 나타내었다. 이후  $H_2O_2$  산화제의 첨가량에 따라서 백금의 화학적 기계적 연마율은 실험적으로 증가하는 경향성을 보였다. 특히 10wt%의  $H_2O_2$  산화제를 첨가하였을 때에는 113.59nm/min의 대단히 우수한 연마율 특성을 보였다. 따라서,  $H_2O_2$  산화제의 첨가량을 조절하면 백금의 연마율을 조절할 수 있음을 확인할 수 있다. 다만, 10wt% 이상의 산화제 첨가는 공정상의 이유로 사용하지 않았다.



〈그림 1〉 MSW2000A 내의 산화제  $H_2O_2$  첨가량에 따른 백금 전극의 화학적 기계적 연마율.



〈그림 2〉 MSW2000A 내의 산화제  $H_2O_2$  첨가량에 따른 백금 전극의 화학적 기계적 연마 비균일도.

상유전체 및 강유전체의 화학적 기계적 연마 특성에 따라 일부 다를 수 있겠지만, Igarashi 등의 논문에서와 같이 상유전체 및 강유전체의 화학적 기계적 연마 공정에서의 연마 정지점 검출을 위한 상부 전극으로서의 백금의 경우에는  $H_2O_2$  산화제를 첨가하지 않은 알루미늄 슬러리 자체만으로 연마 공정을 진행하였을 때에 서로 다른 두 물질간의 연마율 차이에 따른 연마 정지점 검출 가능성이 더욱 높을 것으로 예상된다[9]. 반면에 본

연구팀에 의해 제안된 상유전체 및 강유전체의 damascene 공정에서 산화막 계열로 연마 정지점 검출을 하였을 경우에는 후속 상부 전극의 damascene 공정을 위한 화학적 기계적 연마 공정 시에  $H_2O_2$  산화제의 첨가량을 늘려 연마율을 향상시킬으로써 공정 수율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다[3].

한편, 백금의 화학적 기계적 연마 공정에서 연마율뿐만 아니라 비균일도 역시 중요한 이슈로 취급된다. 일반적으로 산화막이나 금속의 경우에 5% 이하의 비균일도를 나타내어야만 한다. 그림 2에서 보면, 백금의 화학적 기계적 연마 공정에 알루미늄 슬러리만을 사용하였을 경우에는 비균일도가 54.65%로 상당히 좋지 않은 결과이다. 하지만,  $H_2O_2$  산화제를 1wt% 첨가하였을 때에 비균일도는 28.00%로 다소 향상된 결과를 보이다가,  $H_2O_2$  산화제를 5wt% 첨가하였을 때에는 9.93%로 더욱 향상되었다. 5% 이내의 만족할만한 결과는 아니지만, 후속 연구를 통해서 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 예상되며 상유전체 및 강유전체의 화학적 기계적 연마 공정에 있어서 연마 정지점 검출을 위한 stopper로서 사용되는 백금의 경우라면 10% 이내의 비균일도로도 충분할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

상유전체 및 강유전체의 패터닝 공정에 사용되어지는 건식 플라즈마 식각의 낮은 식각률과 낮은 식각 프로파일의 문제로 인하여 FRAM 제조 공정에 있어서 공정 수율의 저하와 집적도 향상의 제한 및 플라즈마 손상에 의한 소자 열화 현상과 같은 문제점이 지적되었다. 따라서, 본 연구팀은 화학적 기계적 연마 공정을 통해서 상유전체 및 강유전체 물질군의 패터닝을 damascene 공정으로 수행하는 연구를 수행하였다. 이 때 상부 전극으로 유력한 백금의 연마 정지점 검출을 위한 stopper로서의 역할 또는 평탄화된 상부 전극의 damascene 공정 적용 가능성 여부를 조사하기 위하여 백금의 화학적 기계적 연마 특성을 연구하였다. 실험 결과 전통적으로 알려져 왔던 백금의 산화제 군이 아닌 일반적으로 금속의 화학적 기계적 연마 공정에 많이 사용되어지는  $H_2O_2$  산화제를 통해서 백금의 연마율을 조절할 수 있으며,  $H_2O_2$  산화제를 첨가하였을 때에 향상된 비균일도 역시 확보할 수 있음을 확인하였다. 이 때 향상된 백금의 연마율은  $H_2O_2$  산화제 10wt% 첨가시의 113.59nm/min이었고, 비균일도의 경우에  $H_2O_2$  산화제 5wt% 첨가시의 9.93%이었다.

#### [감사의 글]

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

#### [참고 문헌]

- [1] 김남훈, 김창일, 권광호, 장의구, "유도 결합  $BCl_2/Cl_2$  플라즈마 내에서 Pt 박막의 건식 식각", 대한전자공학회 하계학술대회논문집, 21권, 1호, pp. 375-378, 1998.
- [2] 강현일, 최상현, 박영, 송준태, "Ru/RuO<sub>2</sub> 전극에 성장한 PZT 박막의 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 10호 pp. 865-869, 2002.
- [3] Nam-Hoon Kim, Pil-Ju Ko, Yong-Jin Seo, and Woo-Sun Lee, "Chemical Mechanical Polishing of BTO Thin Film for Vertical Sidewall Patterning of High-Density Memory Capacitor," Thin Solid Films, Vol. 504, Issue 1-2, pp. 261-264, 2006.
- [4] Sang-Hun Shin, Pil-Ju Ko, Nam-Hoon Kim, and Woo-Sun Lee, "CMP Characteristics of BLT Thin Films for High-Density Ferroelectric Memories," 2006 E-MRS Spring Meeting Abstracts, p. J-8, 2006.
- [5] Pil-Ju Ko, Nam-Hoon Kim, and Woo-Sun Lee, "Removal Mechanism of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Films in CMP Process," 2006 E-MRS Spring Meeting Abstracts, p. J-10, 2006.
- [6] Sang-Yong Kim, Yong-Jin Seo, Chang-Il Kim, Woo-Sun Lee, Eui-Goo Chang, "Study of Micro-Defect on Oxide CMP in VLSI Circuits," Electrochem. Soc. Proc., Vol. 99-37, pp. 275-279, 1999.
- [7] Sung-Woo Park, Yong-Jin Seo, Sang-Yong Kim, "Optimization of Polishing Pad Set for Direct STI-CMP Applications", Proceedings of 18th VLSI Multilevel Interconnection Conference (VMIC), p. 230, 2001.
- [8] 최권우, 김남훈, 서용진, 이우선, "산화제 및 연마제 첨가를 통한 Nickel CMP 특성 개선 연구", 전기전자재료학회논문지, 18권, 7호, pp. 605-609, 2005.
- [9] Yasushi Igarashi, Kouichi Tani, Masanori Kasai, Kinya Ashikaga and Toshio Ito, "Submicron Ferroelectric Capacitors Fabricated by Chemical Mechanical Polishing Process for High-Density Ferroelectric Memories", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, No 4B, pp. 2083-2086, 2000.
- [10] 나동명, 고필주, 김남훈, 박진성, 이우선, "센서 발열체용 백금의 화학적 기계적 연마", 대한전기학회 전기물성-응용분회 전기재료연구회 춘계학술대회논문집, pp. 31-32, 2006.
- [11] C. Marie, "Sur l'oxydation electrolytique du platine", C. R. Acad. Sc. Vol. 145, p. 117, 1907.
- [12] C. Marie, "Sur l'oxydabilité du platine", C. R. Acad. Sc. Vol. 146, p. 475, 1908.