

PZT 박막의 CMP 공정중 표면 조성 거동

고필주¹, 김남훈², 이우선¹
 조선대학교 전기공학과¹, 조선대학교 에너지자원신기술연구소²

Behavior of Surface Compositions in CMP Process for PZT Thin Films

Pil-Ju Ko¹, Nam-Hoon Kim², Woo-Sun Lee¹
 Dept. of Electrical Eng., Chosun University¹, Research Institute of Energy Resources Technology, Chosun University²

Abstract - Pb(Zr,Ti)O₃ is one of the most attractive ferroelectric materials for realizing the FeRAM due to its higher remanant polarization and the ability to withstand higher coercive fields. Generally, the ferroelectric materials were patterned by a plasma etching process for high-density FeRAM. The applicable possibility of CMP process to pattern Pb(Zr,Ti)O₃ instead of plasma etching process was investigated in our previous study for improvement of an angled sidewall which prevents the densification of ferroelectric memory and is apt to receive the plasma damage. Our previous study showed that good removal rate with the excellent surface roughness compared to plasma etching process were obtained by CMP process for the patterning of Pb(Zr,Ti)O₃. The suitable selectivity to TEOS without any damage to the structural property of Pb(Zr,Ti)O₃ was also guaranteed. In this study, the removal mechanism of Pb_{1.1}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ coated by sol-gel method was investigated. Surface analysis of polished specimens at the best and worst conditions was carried out by XPS.

(PSIA, XE-100)으로 측정하였다.

<표 1> CMP 공정조건 및 슬러리 조성

| CMP Parameter | CMP Conditions |
|--------------------|------------------------------------|
| Wafer | Blanket wafer |
| Polishing time | 30 sec |
| Slurry flow rate | 90 ml/min |
| Head speed | 50 rpm |
| Table speed | 50 rpm |
| Pad | IC 1400 [®] |
| Slurry composition | Silica Slurry pH(10.3, 11.3, 12.3) |

3. 결과 및 고찰

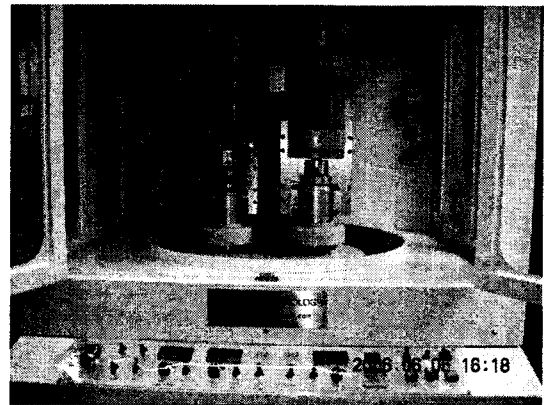
그림 1은 본 실험에 사용한 G&P Technology사의 POLI-450장비를 나타낸 것으로, 4 inch 헤드에 700nm두께의 PZT박막을 부착시켜 연마를 하였다.

1. 서 론

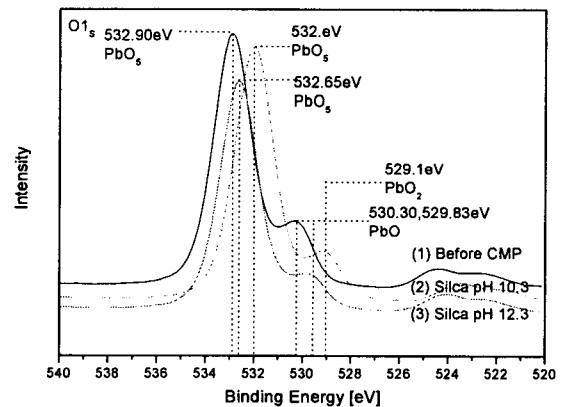
CMP(화학적기계적연마 : chemical mechanical polishing) 공정은 반도체 제조공정에서 다층배선 구조의 평탄화를 위해 폭넓게 응용되고 있다[1-7]. 이러한 CMP 공정의 연마율(removal rate)과 비균일도(WIWNW ; withinwafer non uniformity)등에 중요한 역할을 한다. 슬러리의 다양한 특성들 중 슬러리 조성, pH(potential of hydrogen), 연마제(abrasive)의 크기 및 경도(hardness), 연마제의 분산 안정성, 점도(viscosity) 등은 재료의 연마에 영향을 미치는 요소들이다[8]. 강유전체(PZT, SBT, BLT) 메모리는 고집적도, 고속구동, 고내구성, 저소비 전력을 실현할 수 있는 메모리이다. 여러 가지 박막의 제조 방법 Sputtering, CVD, Evaporation 방법등이 있으나, 본 연구에서는 고가의 진공장치를 필요로 하지 않고 주변기기가 저렴한 졸-겔법을 이용하여 박막을 제조하고 실리카 슬러리의 수소이온농도(pH) 변화에 따른 PZT 박막의 연마특성과 PZT 막 표면의 표면 조성거동에 관하여 연구 하였다[9-10].

2. 실험

본 실험에서는 4-inch Pt/Ti/Si 웨이퍼 위에 모든 PZT를 증착시켰다. 기판은 H₂SO₄:H₂O₂(1:4), D₂O:HF (DHF:10:1), de-ionized water (DIW), 세척하였다. PZT 졸-겔은 Pb_{1.1}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 조성을 가지고 있다. PZT 졸-겔을 spin-coat에서 3000rpm에서 30초 동안 도포하였다. 증착된 PZT막은 200℃에서 1시간 동안 건조하고 전기로에서 1100℃에서 1시간 동안 열처리 하였다. 연마 패드는 Rodel 사의 IC-1400을 사용하였다. 공정조건은 표 1에서 처럼 테이블 속도는 50rpm, 헤드 속도는 50rpm, 헤드 압력은 300gf/㎠, 슬러리의 유속은 90ml/min으로 설정하여 30초 동안 연마를 진행하였다. 또한 패드 컨디션닝(pad conditioning) 압력은 2kgf/㎠으로 고정하였고, 연마 패드는 교체 없이 사용하였다. 슬러리의 에이징(aging) 현상을 방지하기 위하여 연마 전에 Sonic Tech사의 초음파 교반기가 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 5분 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 슬러리의 입도를 분석하기 위해 Zetasizer Nano ZS (Malvern사)로 측정하였으며, pH의 변화에 따른 CMP 메카니즘 분석을 위해 XPS (VG-Scientific ESCALAB 250) 측정하였고 CMP 전후의 표면 형상을 알아보기 위해 AFM

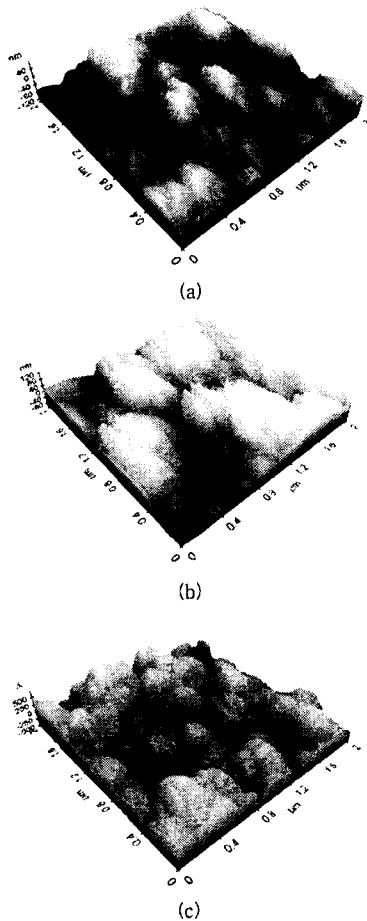


<그림 1> G&P Technology 사의 POLI-450 장비 사진



<그림 2> PZT 박막의 슬러리 pH 변화에 CMP 전후의 O1s XPS 분석 결과

그림 2는 silica slurry의 pH변화에 따른 CMP전, 후 PZT박막의 표면에서 검출된 O1s narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. PZT 박막의 연마 전 O1s narrow scan 스펙트럼은 532.90eV에서 PbO₂의 결합에 의한 피크와 530.30eV에서 PbO의 결합에 의한 피크가 검출되었다. silica slurry pH 12.3으로 연마후 PZT 박막의 O1s narrow scan 스펙트럼은 532.65eV에서 PbO₂의 결합에 의한 피크와 529.83eV에서 PbO의 결합에 의한 피크가 검출되었다. silica slurry pH 10.3으로 연마후 PZT 박막의 O1s narrow scan 스펙트럼은 532eV에서 PbO₂의 결합에 의한 피크와 529.1eV에서 PbO의 결합에 의한 피크가 검출되었다. PZT박막의 연마전과 silica slurry pH 10.3, 12.3로 연마한 PZT 박막에서 각각 첫 번째 피크인 532.90eV, 529.83eV, 532.65eV 에서 PbO₂가 검출된 것을 알 수 있다. 하지만 두 번째 피크에서 연마전과 silica slurry pH 12.3로 연마한 PZT 박막에서 각각 530.30eV과 529.83eV의 피크에서 PbO의 결합된 구조를 나타내고 있으나 silica slurry pH 10.3으로 연마한 PZT 박막에서 529.1eV에서 PbO₂의 결합에 의한 피크가 검출되었다. 이는 pH 10.3의 슬러리로 연마한 PZT 박막에서 연마중의 슬러리의 화학적인 작용으로 인해서 O의 양이 증가한 것으로 생각된다.



〈그림 3〉 PZT 박막의 표면 AFM 3D 이미지 (a) PZT박막 CMP 전 (b) 실리카 슬러리 (pH = 10.3) (c) 실리카 슬러리 (pH = 12.3)

그림 3는 silica slurry의 pH변화에 따른 PZT박막의 CMP전, 후 가로세로 각각 2*2μm의 AFM분석(AFM 사진, 3D이미지, profile)을 나타낸 결과이다. (a)는 CMP전 분석으로 평균 RMS값은 45nm를 나타내었다. (b)는 silica slurry pH 10.3의 AFM분석에서 RMS 값은 32nm, pH 12.3의 AFM분석에서 RMS 값은 47.5nm으로 나타났다. PZT 박막의 CMP전의 grain이 들어 pH 10.3에서 향상된 것을 3D 이미지 형상에서도 나타났다. PZT 박막의 CMP 전 후의 3D형상과 평균 RMS값은 pH 10.3에서 가장 우수한 특성을 나타내었다.

3. 결 론

본 논문에서는 졸-겔법으로 증착된 PZT박막의 silica slurry의 pH의 변화에 따른 CMP 메카니즘 분석을 위해 XPS (VG-Scientific ESCALAB 250) 측정하였고 CMP 전후의 표면 형상을 알아보기 위해 AFM (PSIA, XE-100)으로 측정하였다. 기존 실험의 결과로 연마율은 silica slurry pH 10.3에서 390nm, pH 12.3에서 340nm를 나

타내었다. 비균일도 특성은 silica slurry pH 10.3에서 4%이하와 pH 12.3에서 5%를 나타내었다. 연마율과 비균일도 특성에서 pH 10.3 silica slurry가 향상된 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 본 논문에서 silica slurry의 pH변화에 따른 CMP전, 후 PZT박막의 표면에서 검출된 O1s narrow scan 스펙트럼을 분석에서 CMP전과 silica slurry pH 12.3에서 첫 번째 피크인 532.90eV, 530.30eV에서 PbO₂의 결합 구조를 두 번째 피크인 532.65eV, 529.83eV에서 PbO의 결합 구조를 이루고 있다. 그러나 silica slurry pH 10.3으로 연마후 PZT 박막의 O1s narrow scan 스펙트럼은 532eV에서 PbO₂의 결합에 의한 피크와 529.1eV에서 PbO의 결합에 의한 피크가 검출되었다. 이러한 pH 10.3에서 연마후 PZT 박막의 표면 스펙트럼 분석에서 O의 증가는 PZT 박막의 연마율의 증가에 중요한 이유라고 생각된다. PZT 박막의 CMP 공정중 표면 조성의 거동은 슬러리 pH의 변화에 따른 PZT 박막의 화학적인 결합의 변화로 인해 연마율과 표면특성에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[감사의 글]

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

[참고 문헌]

- [1] 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, Kluwer Academic Publishers, Vol. 12, No. 1, pp. 63-68, 2001
- [2] Youg-Jin Seo, Sang-Young Kim, Woo-Sun Lee, "Optimization of Pre-Metal Dielectric (PMD) Materials", Journal of Materials Science : Materials in Electronics, Kluwer Academic Publishers, Vol. 12, No. 9, pp. 551-554, 2001.
- [3] J. Huang, H. C. Chen, J. Y. Wu, and W. Lur, "Investigation of CMP Micro-Scratch in the Fabrication of Sub-quarter Micron VLSI circuit". Proceeding of Chemical Mechanical Polishing - Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC), pp. 77-79, 1999.
- [4] 김상용, "Chemical Mechanical Polish 공정변수의 이해" Journal of KIEEME, Vol.12, No.10, pp.9-18, 1999
- [5] Weidan Li, Dong Wook Shin, Minoru Tomozawa, Shyam p.Murarka, "The effect of the polishing pad treatments on the chemical-mechanical polishing of SiO₂ films" Thin Solid Films, issues 1-2, vol 270, pp 601-606, December 1995.
- [6] H. Hodne, A. Saasen, "The effect of the cement zeta potential and slurry conductivity on the consistency of oilwell cement slurries" cement and concrete research, Vol 30, No 11, pp 1767-1772, 2000
- [7] Kevin Cooper, Anand Gupta, and Stephen Beaudoin, "THEORETICAL ANALYSIS OF THE ADHESION OF ASYMMETRICAL ALUMINA PARTICLES TO THIN FILMS", Process of Electrochemical society, Vol. 37, No. 1, pp. 391-395, 1999
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.