

유도 결합 플라즈마를 이용한 백금 박막의 식각시 O₂ 가스 첨가 효과

김남훈, 김창일, 권광호*, 장의구
중앙대학교 전기공학과, 한서대학교 전자공학과*

Effects of O₂ Gas Addition to Etching of Platinum Thin Film by Inductively Coupled Plasmas

Nam-Hoon Kim, Chang-Il Kim, Kwang-Ho Kwon*, Eui-Goo Chang
Dept. of Electrical Engineering, Chung-Ang Univ., Dept. of Electronic Engineering, Han-Seo Univ.*

Abstract - The highest etch rate of Pt film was obtained at 10% Cl₂/90% Ar gas mixing ratio in our previous investigation. However, the problems such as the etch residues(fence) remained on the pattern sidewall, low selectivity to oxide as mask and low etch slope were presented. In this paper, the etching by additive O₂ gas to 10% Cl₂/90% Ar gas base was examined. As a result, the fence-free pattern and high etch slope was observed and the selectivity to oxide increased without decreasing of the etch rate. And the reasons for this phenomenon was investigated by XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) surface analysis and plasma characteristic.

1. 서 론

Giga bit급 DRAM(dynamic random access memory)의 실현을 위한 강유전체(high dielectric) 캐패시터의 개발을 위해서는 유려한 하부 전극 물질인 백금(Pt)의 식각(etching)에 관한 연구가 필요하게 되었다. 백금은 어떠한 식각 가스와의 쉽게 휘발성 물질을 만들지 않는 특성이 있기 때문에 전극 식각의 어려움이 있다.^[1]

일반적으로 백금 박막의 식각 매커니즘(mechanism)은 주로 스퍼터링(sputtering) 효과에 의해서 이루어진다고 알려졌지만, 10% Cl₂/90% Ar 플라즈마 하에서의 백금 박막을 식각하였을 경우 Ar 단독으로 식각하였을 경우보다 식각 속도가 향상됨을 보고한 바 있다.^[2] 하지만, 고밀도 유도 결합 Cl₂/Ar 플라즈마(inductively coupled Cl₂/Ar plasmas)를 이용한 백금 박막의 식각시, 식각 잔류물(etch residues)이 패턴(pattern)의 측벽에 재증착(re-deposition)하여 발생하는 펜스(fence) 현상 및 낮은 선택비(selectivity)와 낮은 식각 경사도(etch slope)의 문제점이 제기되었다. Cl₂/Ar 플라즈마에 HBr 가스의 첨가시 식각 잔류물이 제거되었으며 산화막에 대한 선택비 역시 다소 향상함을 확인하였지만, 식각 속도가 현저히 감소하였음을 보고한 바 있다.^[3] 본 논문에서는 고밀도 유도 결합 Cl₂/Ar 플라즈마에 O₂ 가스 첨가를 통해서 식각 속도의 저하없이 선택비를 향상시킬 수 있는 가스 혼합비를 모색하였으며, O₂ 가스 첨가에 따른 식각 경사도 및 식각 잔류물의 경향을 전자 주사 현미경(SEM : scanning electron microscopy)을 통해서 관찰하였다.

한편으로 O₂ 가스 첨가에 따른 식각 매커니즘의 변화를 확인하기 위해서 QMS (quadrupole mass spectrometer) 및 Langmuir Probe를 통한 플라즈마 진단과 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 이용한 식각 후 표면 반응에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 실험을 위하여 1~30 Ω.cm의 비저항을 갖는 p형, 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판을 1 : 4의 H₂SO₄ : H₂O₂ 및 10 : 1의 H₂O : HF 용액과 탈이온수(De ionized water)로 세척한 후 420 °C에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압 화학 증착법(LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition)으로 600 nm의 TEOS(TetraEthyl OrthoSilicate)막을 증착하였다. TEOS막을 증착시킨 후 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 백금 타겟(target)을 사용하여 200-300 nm 두께의 백금 박막을 스퍼터링하여 시료를 제작하였다.

가스의 혼합비는 앞선 실험에서 최고의 식각 속도를 보였던 10% Cl₂/90% Ar의 조건을 고정한 후, O₂ 가스의 첨가량을 조절하였다. 이때 가스 혼합비의 변화에 따른 실험에서 DC bias는 -125 volts 및 ICP source power는 600 watts로 고정하였다.

플라즈마 내에 형성되는 radical의 밀도 변화는 시료의 표면에서 일어나는 화학 반응을 결정하는 중요한 인자이다. 따라서 Blazers사의 QMG/E 125 QMS를 이용하여, 식각 가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 radical의 변화를 조사하였다.

백금 박막의 식각에 미치는 이온 충격 효과(ion bombardment effects)를 조사하기 위하여 이온 전류 밀도를 측정하였다. 이온 전류 밀도의 측정을 위하여, Langmuir probe를 이용하였으며, probe에 -40 volts을 인가한 후 전류밀도를 측정하였다.

식각 후 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 200-IXL XPS로 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Mg Kα (1253.5 eV) 방사(radiation)를 사용하였다. 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass 에너지(E_p)를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합 상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 E_p=20 eV로 수행하였다. Take-off angle는 15°에서 수행되었다.

또한 식각 형상(etch profile)은 전자 주사 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Cl₂/Ar 가스 플라즈마를 이용한 백금 박막의 식각에서 O₂ 가스 첨가에 따른 식각 매커니즘의 변화를 이해하기 위해서, O₂ 가스 첨가량에 따른 백금 박막의 식각 속도 및 마이크로로서의 산화막과의 선택비를 조사하였다. 그림 1은 앞선 실험에서 최고 식각 속도를 보였던 10% Cl₂/90% Ar 가스의 혼합비를 고정시킨 후 O₂ 가스 첨가량에 따른 식각 속도 및 산화막과의 선택비를 나타낸 그래프이다. 그림 1에서 산화막의 식각 속도는 완만히 감소하는데 비하여 백금 박막의 식각 속도는 급격히 감소함을 볼 수 있다. O₂ 가스 첨가량에 따라 백금 박

막의 식각 속도가 감소하는 것은 Cl과 Ar 식각종의 분압이 O₂ 가스 첨가에 따라 상대적으로 감소함에 기인한다고 추정했다. 반면 산화막의 식각 속도는 O₂ 가스의 첨가에 의해 산소 원자를 유입받아 산화막의 재증착이 이루어져서 상대적으로 식각 속도가 완만히 감소한다고 분석했다. 이상과 같은 이유로 O₂ 가스의 첨가량이 50%에 이르러서는 산화막과의 선택비가 5.4 정도까지 향상함을 볼 수 있다. 하지만 이 점에서의 백금 박막의 식각 속도는 약 500 A/min으로 공정상 요구되어지는 식각 속도에 미치지 못하게 된다. 주의 깊게 보아야 할 부분은 O₂ 가스 첨가량이 5%인 점으로, 백금 박막의 식각 속도는 약 1500 A/min으로 Cl₂/Ar 가스만의 식각시의 식각 속도와 변함이 없고 산화막과의 선택비에 있어서 약 2.4로 향상되어짐을 나타내고 있다. 한편 O₂ 가스 첨가량이 20%까지는 백금 박막의 식각 속도가 1000 A/min 이상의 양호한 결과를 나타내므로 선택비를 고려한 임계점(critical point)을 선택할 수 있다.

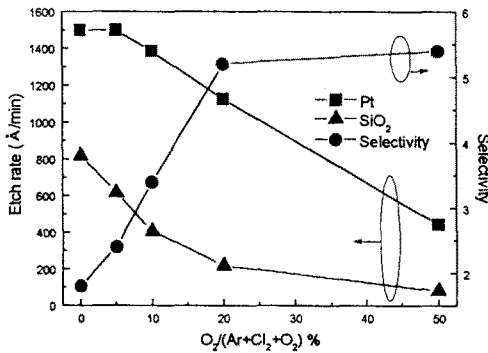


그림 1. Pt and SiO₂ films etch rates as a function of % O₂ in Ar+Cl₂+O₂

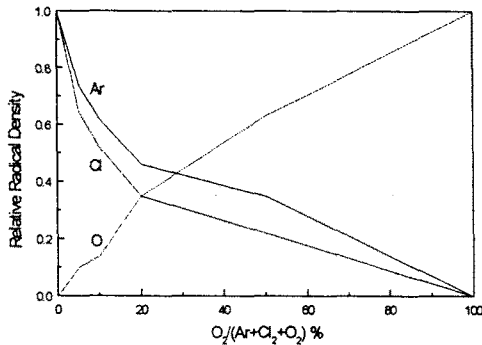


그림 2. The relative plasma species density Ion current density as a function of % O₂ in Ar+Cl₂+O₂

그림 2는 QMS를 이용하여 플라즈마 내에 형성되는 radical의 변화를 O₂ 가스의 첨가량에 따라 나타낸 것이다. Ar, Cl 및 O는 각각 100%인 경우를 1로 하여 정규화(normalized)하여 상대적인 값을 나타내었다. 그림을 살펴보면 O₂ 가스의 첨가량이 증가할수록 Ar과 Cl 핵종의 밀도(species density)는 비슷한 경향을 보이며 급격히 감소하고, O 핵종의 밀도는 증가함을 볼

수 있다. 이러한 변화는 O₂ 가스의 첨가에 따른 O₂ 가스의 분압의 증가에 기인함을 알 수 있다.

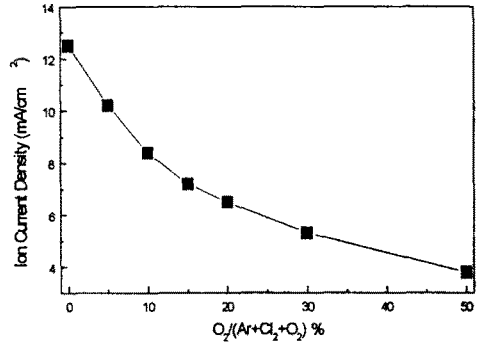


그림 3. Ion current density as a function of % O₂ in Ar+Cl₂+O₂

백금 박막의 식각에 미치는 이온 충격 효과를 조사하기 위해서 이온 전류 밀도를 측정하였다. 그림 3은 10% Cl₂/90% Ar의 혼합비에 O₂ 가스의 첨가량에 따른 이온 전류 밀도를 나타낸 것이다. 그림을 통해서 O₂ 가스의 첨가량이 증가할수록 Ar 핵종의 분압이 감소하기 때문에 이온 전류 밀도가 급격하게 감소하고, 따라서 이온 충격 효과도 비례하여 감소할 것이라고 추정할 수 있다. 그림 2와 그림 3을 종합해 볼 때, 이온 충격 효과의 감소 및 Cl 식각종의 분압 감소에도 불구하고 O₂ 가스의 5% 첨가 시점까지 식각 속도의 감쇠가 없었던 이유는 PtCl_x보다 증기압(vapor pressure)이 더욱 높은 PtO_xCl_y 형태의 식각 부산물(by-product)이 생성되어져서 식각 속도에 조력(assist)한 이유라고 추정한다. 하지만, 본 실험에서 사용되어진 QMS의 해상도(resolution)로 PtO_xCl_y의 검출은 불가능하였으며 향후 이에 의 확인이 필요할 것이다.

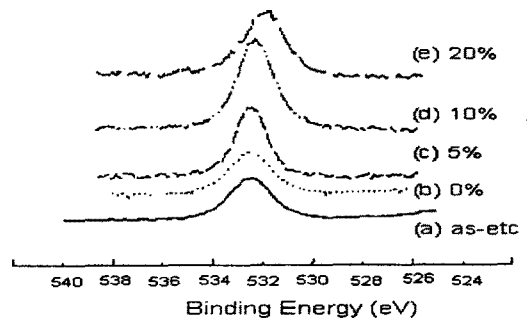


그림 4. The spectra of O 1s narrow scan by XPS surface analysis at various ratio of additive O₂ gas

O₂ 가스 첨가에 따른 백금 박막의 식각 후 표면 결합 상태의 변화를 확인하기 위해서 XPS 분석을 수행하였다. 그림 4는 O₂ 가스의 첨가량을 달리해서 식각한 후 XPS narrow scan 분석을 통해서 O 1s 피크(peak)의 변화를 나타낸 그래프이다. 10% Cl₂/90% Ar 가스만으로 식각한 시편 (b)의 표면에서 검출된 피크는 식각하지 않은 백금 박막에서 검출된 피크

(a)와 흡사한데 비하여, O₂ 가스의 첨가량이 증가할수록 O 1s의 피크는 낮은 결합 에너지(binding energy) 준위로 이동함을 관찰할 수 있다. 이는 약 530eV에 해당하는 Pt-O 결합이 증가함에 기인함을 추정할 수 있다.

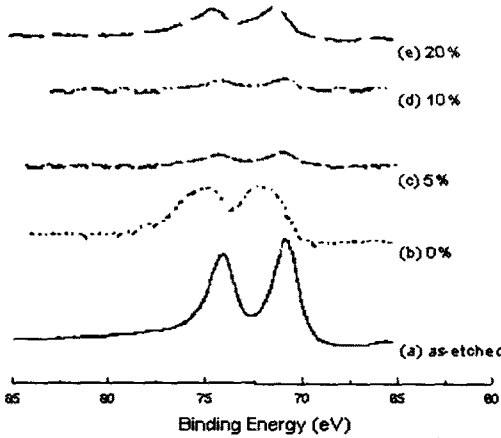


그림 5. The spectra of Pt 4f narrow scan by XPS surface analysis at various ratio of additive O₂ gas

그림 5는 XPS narrow scan을 통해 분석한 Pt 4f 피크의 O₂ 가스 첨가량에 따른 변화를 나타낸 그래프이다. 식각하지 않은 백금 박막에서 검출된 피크 (a)는 71eV 및 74.4eV의 결합 에너지를 갖는 전형적인 Pt 4f의 피크를 나타낸다. 한편 10% Cl₂/90% Ar 가스 혼합비로 식각한 백금 박막의 표면에서 검출된 피크 (b)는 (a)에 비해 높은 결합 에너지 준위로 이동하였음을 볼 수 있다.^[5] 이는 Pt-Cl 결합에 의한 영향임을 확인한 바 있다.^[2] O₂ 가스의 첨가에 따라서 피크는 다시 낮은 에너지 준위로 이동하는데 이는 Pt-Cl 결합이 O₂ 가스 첨가에 따라서 거의 모두 사라진 이유로 판단되어지며 그림 4의 결과와 일치한다.



그림 6. The cross sectional SEM photographs of Pt films etched by 5% additive O₂, under 10% Cl₂/90% Ar

그림 6은 10% Cl₂/90% Ar 가스 혼합비에 O₂ 가스를 5% 첨가한 플라즈마를 이용해서 식각한 시편의 단면을 나타낸 것이다. 그림을 보면 50nm 두께의 산화막이 백금 박막 위에 남아 있음을 확인할 수 있는데, 이는 산화막에 대한 선택비가 증가하였음을 나타낸다. 그리

고, 10% Cl₂/90% Ar 가스로 식각한 시편에서 볼 수 있었던 패턴 측벽의 펜스 현상은 발견되지 않았다. 또한 식각 경사도 역시 약 60°로 향상되었음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 ICP 식각 장비를 사용하여 10% Cl₂/90% Ar 가스 플라즈마에 O₂ 가스를 첨가하면서 백금 박막의 식각을 수행하였다. O₂ 가스의 첨가량이 증가할수록 백금 박막의 식각 속도는 급격히 감소한 반면, 산화막에 대한 선택비는 증가함을 확인하였다. 특히 (5% O₂ + 95% (10% Cl₂/90% Ar)) 가스 혼합비에서는 식각 속도의 감쇠없이 선택비를 향상시킬 수 있었다. 뿐만 아니라 같은 조건에서 관찰한 SEM 사진을 통해서, O₂ 가스를 첨가함에 따라 Pt-Cl 화합물 형태인 식각 잔류물의 재증착에 의한 펜스 현상이 제거됨과 동시에 식각 경사도 또한 향상 되었음을 확인 하였다.

(참 고 문 헌)

- [1] K. Nishikawa, Y. Kusumi, T. Oomori, M. Hanazaki and K. Namaba, "Platinum Etching and Plasma Characteristics in RF Magnetron and Electron Cyclotron Resonance Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, p. 6102, 1993
- [2] 권광호, 김창일, 윤선진, 김현수, 염근영, "ICP에 의한 Pt 박막의 식각 메커니즘에 관한 연구", 전자공학회 논문지, 제 34권, D편, p. 27, 1997
- [3] 김남훈, 김창일, 권광호, 장의국, "ICP를 이용한 Ar/HBr/Cl₂ 가스에서 백금 박막의 식각 연구", 대한전기학회 하계 학술대회 논문집, 1998