

# Pt 박막의 SF<sub>6</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 가스와의 표면반응에 관한 연구 (Study on the Surface Reaction of Pt thin Film with SF<sub>6</sub>/Ar and Cl<sub>2</sub>/Ar plasma gases)

김상훈, 주섭열, 안진호  
한양대학교 재료공학과

## Abstract

ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마 식각 장비를 이용하여 SF<sub>6</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 가스에 대한 Platinum (이하 Pt) 박막의 식각 특성을 연구하였다. Pt 박막의 경우 Cl<sub>2</sub> 가스 혼합물에 대한 식각 특성은 많이 보고가 되어 왔으나 상대적으로 Fluorine 계열의 가스 혼합물에 의한 식각 연구는 미비하였다. 본 연구에서는 SF<sub>6</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 가스를 이용한 Pt 박막의 식각 특성을 비교 분석하고 각각의 가스와 Pt 박막과의 반응을 분석, 식각 특성을 개선하고자 하였다.

## 1. Introduction

반도체 소자가 고집적화, 미세화 됨에 따라 Giga-bit 급 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 소자의 경우 축적 전하량의 확보를 위해 기존의 SiO<sub>2</sub>를 대체할 수 있는 강유전체의 도입이 필수적이다. 적용 가능한 강유전체 재료로는 BaSrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 등이 있으며 이들 재료들은 박막 형성 온도가 수백도 이상으로 매우 높아 실제로 강유전 박막을 형성할 때 고에너지의 산소 원자가 확산되어 하부 기판을 산화시킬 수 있는 가능성이 크므로, 하부 전극은 산화가 잘 되지 않고 산화가 되어도 전도성을 가지는 물질이 필요하다. 이러한 전극 재료로는 SrMoO<sub>3</sub>, Pt, Pd, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> 등이 거론되고 있으며, 본 연구에서는 우수한 화학적 안정성과 전기적인 특성을 가지는 Pt 에 대해 식각 특성을 조사하였다[1,2].

## 2. Experimental

Ti(70nm)/TiN(40nm)/SiO<sub>2</sub>(100nm)/Si 기판 위에 Pt(200nm)을 DC magnetron sputtering을 사용하여 증착하였다. Pt patterning을 위해서는 ITO(Indium Tin Oxide) hard mask를 적용하였으며, ECR 플라즈마 식각 장비를 사용하여 SF<sub>6</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 가스에 대한 Pt 박막의 식각 특성을 조사하였다. Pt 박막의 최적 식각 특성은 SF<sub>6</sub>/Ar 가스를 사용하여 microwave power 1200 W, RF bias 150 W, 1 mTorr의 공정 압력에서 얻을 수 있었다. 표면의 거칠기는 AFM(atomic force microscopy)으로 조사하였고 표면의 화학반응은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였으며 식각 프로파일은 FESEM(field emission scanning electron microscopy)을 통해 분석하였다.

## 3. Results and Discussion

일반적으로 Pt 박막은 휘발성있는 식각 부산물을 생성하기가 어렵기 때문에 물리적인 스퍼터링 기구에 의해 식각되는 것으로 알려져 있다. 이러한 물리적 식각으로 인해 Pt 박막 식각시에 발생하는 비휘발성 물질은 식각되는 패턴 측벽에 재증착되어 프로파일 형성에 어려움을 주며, 마스크와의 선택비도 감소시키게 된다[3,4]. 본 연구에서는 Pt 박막과 플라즈마 가스와의 화학적인 반응을 유도하여 이러한 문제점을 해결하고자 하였다. Pt 의 경우 fluorine 계열의 가스와 반응하여 platinum fluoride 화합물(PtF<sub>6</sub> boiling point : 63°C)을 만들며[5], 이 화합물은 휘발성을 띄는

것으로 알려져 있는데[6], 이러한 사실에 착안하여 SF<sub>6</sub>/Ar 가스를 도입하게 되었다. 그림 1은 SF<sub>6</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 가스에 대한 Pt 박막의 식각률을 나타낸다. SF<sub>6</sub>/Ar 가스로 식각한 Pt 박막은 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 가스로 식각한 것보다 2-3 배 높은 식각률을 나타내었다. SF<sub>6</sub>/Ar 가스에서 SF<sub>6</sub> 가스 첨가비가 증가함에 따라 식각률이 증가하지만 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스에서는 Cl<sub>2</sub> 첨가비 50%에서 최대 식각률을 나타내고 그 이후에서는 감소하는 것을 보이고 있다. 즉, SF<sub>6</sub> 가스 첨가비가 증가할수록 휘발성을 띄는 platinum fluoride 화합물들이 형성되어 식각률이 증가한 것으로 예상된다. 그림 2에서는 식각하지 않은 Pt 박막과 SF<sub>6</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 가스로 식각된 Pt 박막의 4f peak 의 XPS 결과이다. SF<sub>6</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스로 식각된 Pt 박막 표면의 경우에는 72.28 eV에서 순수한 Pt 박막에서 관찰되지 않은 결합이 발견되었다. 이 결합은 PtX(X=Cl or F)로 예상되며, SF<sub>6</sub>/Ar 의 경우에는 휘발성 platinum fluoride 화합물이, Cl<sub>2</sub>/Ar 의 경우에는 비휘발성 물질인 platinum chloride 가 생성된 것으로 생각된다. 그림 3에서는 SF<sub>6</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 가스로 식각된 Pt 박막의 표면 거칠기를 나타내었다. SF<sub>6</sub>/Ar 가스로 식각된 Pt 박막의 거칠기는 Cl<sub>2</sub>/Ar 으로 식각된 Pt 박막의 표면 보다 약 1 order 정도 낮은 것으로 관찰되었다. 표면 거칠기는 전극 성질에 있어서 매우 중요한데 이는 거칠기가 클수록 유전체와의 전극 계면에서 누설 전류를 야기시켜 소자의 특성을 저하시키게 된다. 따라서 전극의 smooth 한 표면은 소자의 특성에 있어서 매우 중요하다고 볼 수 있다. 그림 4는 SF<sub>6</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스로 식각된 Pt 박막의 식각 프로파일이다. SF<sub>6</sub>/Ar가스로 식각된 Pt 박막은 깨끗한 식각 단면을 나타내었고 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스로 식각된 Pt는 tapered 된 식각 프로파일을 나타내었다. SF<sub>6</sub>/Ar의 경우, 휘발성 platinum fluoride 화합물 형성에 의해 깨끗한 식각 단면이 얻어진 것으로 생각되고, Cl<sub>2</sub>/Ar의 tapered 된 식각 프로파일은 비휘발성 platinum chloride 화합물이 박막 측벽에 재증착됨으로써 유발된 것으로 볼 수 있다.

#### 4. Conclusion

Pt 박막의 경우 chlorine 계열의 가스에 의한 식각 연구가 많이 이루어졌으나 SF<sub>6</sub> 가스를 이용한 식각 연구는 상대적으로 미비하였다. 본 연구에서는 SF<sub>6</sub>/Ar 가스를 도입하여 Pt 박막 식각 시에 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스와 비교 분석하였고, SF<sub>6</sub>/Ar 가스를 사용하여 표면 거칠기와 식각률, 프로파일 개선에 진보를 가져오게 되었다. 이러한 결과를 가져오게 된 원인으로는 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스가 Pt와 반응하여 비휘발성 물질을 만드는 반면에, SF<sub>6</sub>/Ar 가스는 Pt와 반응하여 휘발성 물질을 만든 것으로 예상되고 이것을 XPS 와 FESEM을 통하여 확인할 수 있었다.

#### References

- [1] Jin Hong Kim, et al., IEEE Trans. Elect. Devices., Vol. 36, No. 5, p. 984-992, May 1996.
- [2] Chee Won Chung and Ho Gun Song, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 11, p. 294-296, 1997.
- [3] Hyoun Woo Kim, et al., J. Vac. Sci. Technol. A 17(4), (1999).
- [4] Ming-Chung Chiang, et al., J. Vac. Sci. Technol. A 18(1), 181 (1999).
- [5] R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64nd ed. (CRC Press, Boca Rotan, 1983).
- [6] A. Nefedov, et al., Phys. Stat. Sol. (a) 176, 943 (1999).

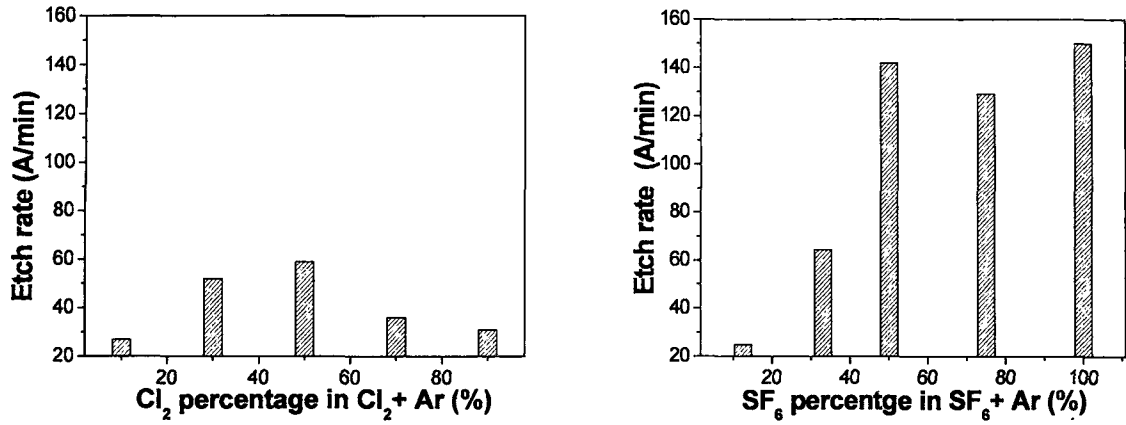
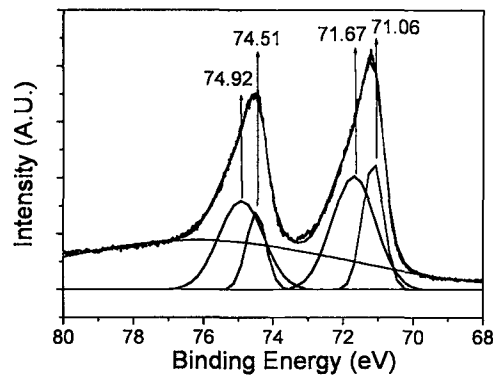
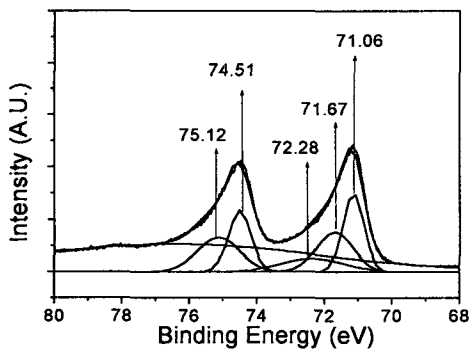


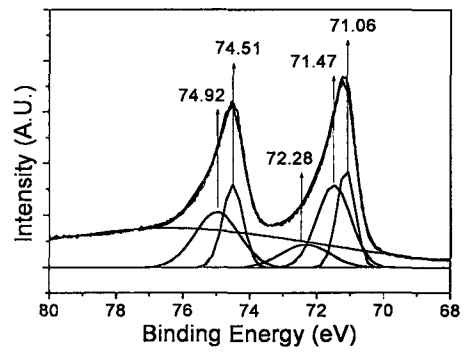
그림 1. Cl<sub>2</sub>/Ar과 SF<sub>6</sub>/Ar 플라즈마 가스비에 따른 Pt 박막의 식각률.



(a) 식각하기 전의 Pt 박막

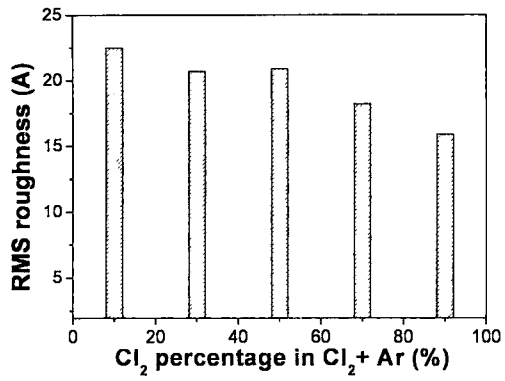


(b) Cl<sub>2</sub>/Ar 가스로 식각된 Pt 박막

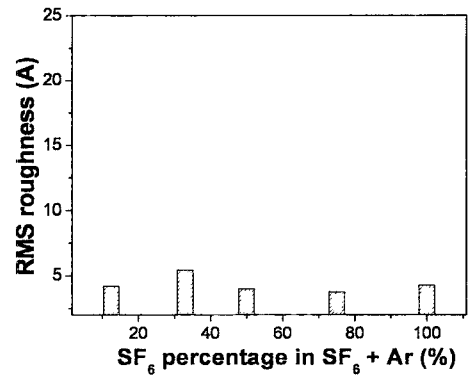


(c) SF<sub>6</sub>/Ar 가스로 식각된 Pt 박막

그림 2. Pt 박막의 4f XPS spectrum : (a) 식각하기 전과 (b) Cl<sub>2</sub>/Ar과 (c) SF<sub>6</sub>/Ar가스로 식각된 Pt 박막.

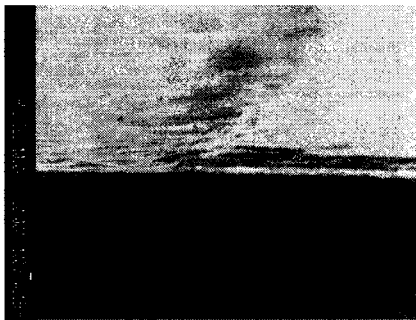


(a) Cl<sub>2</sub>/Ar

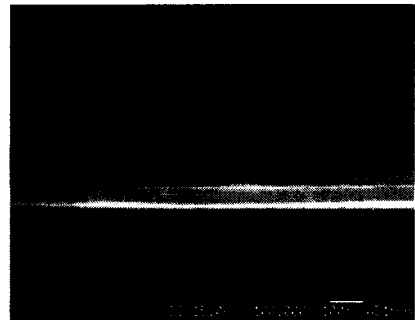


(b) SF<sub>6</sub>/Ar

그림 3. Cl<sub>2</sub>/Ar과 SF<sub>6</sub>/Ar 플라즈마 가스비에 따른 Pt 박막의 표면 거칠기.



(a) Cl<sub>2</sub>/Ar



(b) SF<sub>6</sub>/Ar

그림 4. Cl<sub>2</sub>/Ar과 SF<sub>6</sub>/Ar 가스로 식각된 Pt 박막의 식각 단면 프로파일.