

유도 결합 BCl₃/Cl₂ 플라즈마내에서 Pt 박막의 건식 식각

김남훈, 김창일, 권광호*, 장의구

중앙대학교 전기공학과, 한서대학교 전자공학과*

서울특별시 동작구 흑석동 221, 충청남도 서산군 해미면 대곡리 360*

Dry Etching of Pt Thin Film in Inductive Coupled BCl₃/Cl₂ Plasmas

Nam-Hoon Kim, Chang-Il Kim, Kwang-Ho Kwon*, Eui-Goo Chang

Dept. of Electrical Engineering, Chungang Univ., Dept. of Electronic Engineering, Hanseo Univ.*
221 Huksuk-dong Dongjak-gu Seoul, 360 Daegok-ri Haemi-myun Seosan-si Chungnam*

Abstract

Platinum thin film which hardly form volatile compounds with any reactive gas at normal process temperature was etched in inductive coupled BCl₃/Cl₂ plasmas. The etch rate of platinum thin film increased with increasing Cl₂/(Cl₂+BCl₃) ratio. That reasoned increasing of ion current density.

Coupled Plasma) 식각장비를 사용하여^[5], Pt 식각 메커니즘을 규명하고자 하였다. 이를 위하여 BCl₃/Cl₂ 가스 플라즈마 내에 형성되는 radical의 변화를 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 측정하였고, 이온밀도의 척도로서 이온전류밀도를 Single Langmuir Probe로 측정하였으며, 그 식각 메커니즘은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 연구하였다.

I. 서론

DRAM(Dynamic Random Access Memory)의 발달에 따라서 capacitance의 확보가 고집적화의 중요한 관건이 되었다. 이의 확보를 위하여 유전체막의 두께를 줄이거나 구조적으로 면적을 증가시키는 방법이 사용되어왔으나, 이미 한계에 도달하게 되었다. 따라서, 유전상수가 크고 신뢰성이 높은 새로운 물질들에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다. 이러한 재료로는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃, Ba_{1-x}Sr_xO₃, Sr_xTiO₃등과 같은 강유전체 물질이 제안되었다.^[1,2]

그러나, 이러한 강유전체 물질은 고온의 산소분위기에서 성장되어지기 때문에 대체 전극 물질은 결정성이 우수하고 표면에서 산화가 잘 이루어지지 않아야 한다.^[3] 이러한 특성을 갖는 대체 전극 재료로서는 Pt가 가장 유력한 물질로 대두되고 있다.

Pt은 화학적 안정성 및 우수한 결정성을 갖추고 있고, 계면에 산화층을 형성하지 않는 장점이 있는 반면에, 어떠한 식각 가스라도 쉽게 휘발성 물질을 만들지 않는다는 단점이 있다.^[4] 이와 같은 이유로 Pt박막의 식각기술은 증착기술에 비해 상대적으로 연구가 미미한 실정으로 식각기술의 개발이 절실히 요구되어지고 있다.

본 연구에서는 고밀도 플라즈마원인 ICP(Inductive

II. 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 저압화학증착법(LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition)으로 600 nm의 TEOS(TetraEthyl OrthoSilicate)막을 증착하였다. TEOS막을 증착 시킨후 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 Pt 타겟(target)을 사용하여 200-300 nm 두께의 Pt 박막을 스퍼터링(sputtering)하여 시료를 제작하였다.

가스의 혼합비는 BCl₃/Cl₂는 100%/0%, 75%/25%, 50%/50%, 25%/75%, 및 0%/100%로 변화시켰다. 이때 가스 혼합비의 변화에 따른 실험에서 DC bias는 -125 volts 및 ICP source power는 600 watts로 고정하였다.

플라즈마내에 형성되는 radical의 밀도 변화는 시료의 표면에서 일어나는 화학 반응을 결정하는 중요한 인자이다. 따라서 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여, 식각 가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 radical의 변화를 조사하였다. BCl₃ 및 Cl₂ 가스를 사용하여 플라즈마 내에서 형성되는 radical을 조사하였으며, Cl 및 BCl radical은 762.3 nm와 275.7 nm에서 측

정하였다.

Pt의 식각에 미치는 ion bombardment effects를 조사하기 위하여 이온 전류 밀도 측정하였다. 이온 전류 밀도의 측정을 위하여, Langmuir probe를 이용하였으며, probe에 -40 volts을 인가한 후 전류밀도를 측정하였다. 표면 반응을 조사하기 위하여 XPS분석을 수행하였다. XPS 분석은 take-off angle 90°에서 수행되었다.

III. 결과 및 고찰

BCl_3/Cl_2 가스 플라즈마를 이용한 Pt 식각 특성을 조사하기 위하여, BCl_3/Cl_2 가스 혼합비에 따른 Pt 식각 속도를 조사하였다. 그림 1은 Cl_2 가스의 첨가량에 따른 Pt 및 산화막의 식각 속도 변화를 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 Cl_2 가스의 증가에 따라 Pt의 식각 속도는 Cl_2 가스 혼합비에 따라 거의 선형적인 증가를 보인다. 이러한 식각 속도 변화의 원인을 조사하기 위하여 식각 가스의 유량 변화에 따른 플라즈마 특성의 변화를 조사하였다.

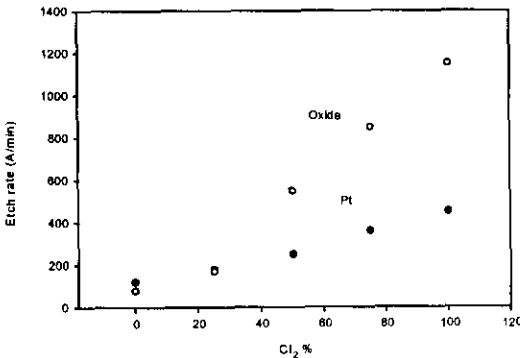


그림 1. $Cl_2/(Cl_2+BCl_3)$ 혼합비에 따른 Pt의 식각속도

그림 2는 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여, 식각 가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 radical의 변화를 나타낸 것이다. BCl 및 Cl species density는 각각 100 %인 경우를 1로 하여 상대적인 값을 나타내었다. 그림을 살펴보면 Cl_2 의 첨가량이 증가할수록 Cl species density는 증가하며, BCl species는 감소함을 보인다. Cl_2 첨가량의 증가에 따른 이러한 변화는 플라즈마 내에 존재하는 Cl_2 가스의 분압이 증가하여 나타난 결과로 해석된다. 한편 Cl species density는 Cl_2 가스의 증가에 따라 0.8에서 1까지 완만한 증가를 보인다. 이는 BCl_3 가스의 분해시 BCl species뿐만 아니라, 상당량의 Cl species를 형성함을 보여준다. 또한 Cl_2 가스가 25% 함유된 경우, BCl species는 BCl_3 가스만을 사용하는 경우에 비하여 증가함을 알 수 있다. 이는 BCl_3 가스가 분해되어 형성된 B가 Cl과 결합하여 BCl

species를 형성한 결과로 판단된다. 이러한 결과는 Cl_2 가스의 유량이 25% 첨가되어도 Cl species는 약간의 증가만을 보이는 결과와 일치한다.

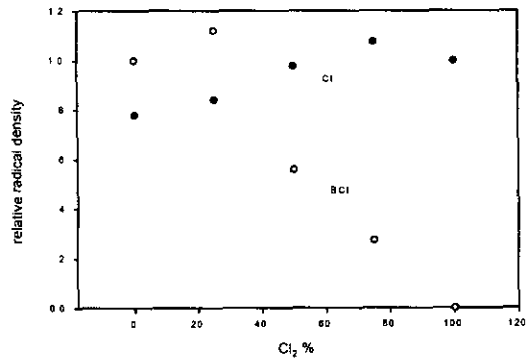


그림 2. $Cl_2/(Cl_2+BCl_3)$ 혼합비에 따른 Reactive Species의 밀도 변화

Pt의 식각에 미치는 ion bombardment effects를 조사하기 위하여 이온 전류 밀도 측정하였다. 그림 3은 Cl_2 가스 첨가량의 변화에 따른 이온 전류 밀도 변화를 나타낸 것이다. 이온 전류 밀도는 Cl_2 0%인 경우를 기준으로 하여 상대적인 값을 나타내었다. 그림 3을 살펴보면 Cl_2 첨가량이 증가함에 따라 이온 전류 밀도는 서서히 증가하였다. 한편 BCl_3 100%인 경우와 Cl_2 100%인 경우를 비교하여 보면, 이온 전류 밀도가 1에서 1.8로 증가함을 알 수 있다. 이는 Cl_2 가스가 BCl_3 보다 더 이온화가 용이함을 의미한다. 그림 3의 결과는 그림 1에서 Cl_2 유량비가 증가함에 따라 산화막과 Pt의 식각 속도가 증가한 이유를 설명해 준다. 즉 Cl_2 가스의 유량이 증가함에 따라 플라즈마 내에 형성되는 이온의 농도가 증가하여 이로 인한 sputtering effects의 증가에 기인함을 알 수 있다.

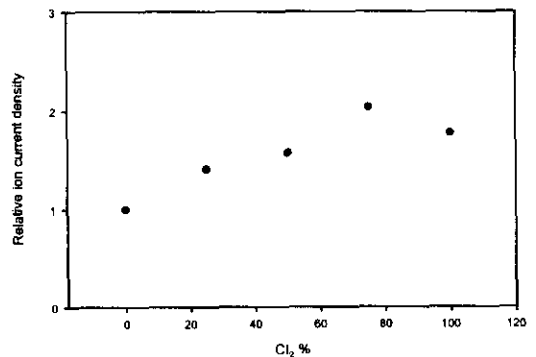


그림 3. $Cl_2/(Cl_2+BCl_3)$ 혼합비에 따른 이온전류밀도 플라즈마내에 형성되는 Cl radical 농도의 변화에 따른

시료의 표면 반응의 변화를 살펴보기 위하여, XPS 분석을 실시하였다. BCl₃/Cl₂ 가스에 의해 식각된 Pt시료의 표면에서는 Cl, C, O, Pt원소가 검출되었으나, B는 검출되지 않았다. 그림 4는 BCl₃/Cl₂ 가스 혼합비에 따른 시료 표면에서 검출되는 원소의 atomic %를 나타내었다. 그림을 살펴보면, Cl₂ 가스의 유량이 증가함에 따라 Cl의 atomic %는 증가하고, Pt의 atomic %는 감소하는 경향을 보인다. Cl₂ 가스의 혼합비가 증가함에 따라 Pt의 atomic %가 감소하는 것으로 부터 Pt의 표면에 형성되는 잔류막이 두꺼워 짐을 알 수 있다. 시료에서 검출되는 탄소 및 산소는 시료의 공기 노출에 따른 오염에 기인한 것으로 여겨지며, 따라서 식각시 시료의 표면에 형성되는 잔류막은 chlorine 화합물로 판단된다. 한편 Cl₂ 가스의 혼합량이 증가함에 따라 시료의 표면에서 검출되는 염소 화합물의 증가는 그림 2의 결과에서 그 원인을 유추할 수 있다. 즉 Cl₂ 가스의 혼합비가 증가함에 따라 플라즈마내에 형성되는 Cl species 증가로 Pt 표면에서 Cl species의 반응이 증가한 것으로 판단된다.

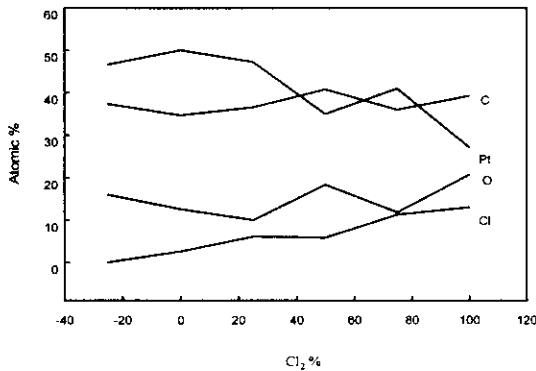


그림 4. Cl₂/(Cl₂+BCl₃) 혼합비에 따른 atomic %의 변화

그림 5는 BCl₃/Cl₂ 가스 혼합비에 따른 Pt 표면에 형성되는 Pt 4f narrow scan spectra 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 Pt 4f spectrum에서는 Pt 4f_{7/2}와 Pt 4f_{5/2}가 doublet으로 형성되며, 이들은 각각 71.2 eV와 74.5 eV의 binding energy에서 검출된다.^[6] BCl₃/Cl₂ 가스에 의해 식각된 Pt시료에서 검출된 스펙트럼을 살펴보면, 시료에서 전형적인 Pt 4f_{7/2} 및 Pt 4f_{5/2} 피이크가 검출됨을 확인할 수 있다. 다만 스펙트럼을 살펴보면 72eV 근처에서 약간의 피이크가 존재함을 알 수 있는데 이 피이크는 subchlorinated Pt에 해당한다. 따라서 BCl₃/Cl₂ 가스에 의해 식각된 Pt는 시료의 표면에서 대부분의 metallic Pt와 일부의 subchlorinated Pt 결합을 형성하고 있는 것으로 판단된다. 한편 피이크의 크기가 Cl₂의 유량이 감소함에 따라 점점 증가함을 확인할 수 있으며,

이는 Pt위에 형성되는 잔류막의 두께가 증가함을 말해준다.

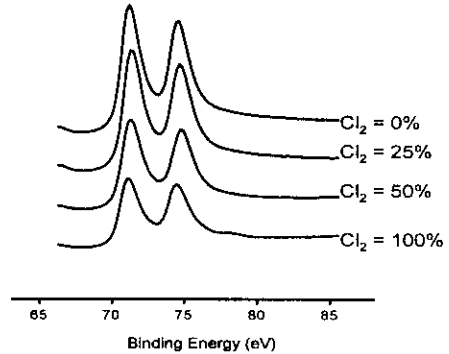


그림 5. 가스 조성비에 따른 Pt의 결합상태 변화

그림 6은 Cl 2p narrow scan 변화를 나타낸 것이다. 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 Cl₂ 가스의 혼합비가 감소함에 따라 Cl 2p peak intensity가 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 Cl-Cl 결합은 약 198.5 eV에서 검출되며, 이때 Cl 2p_{3/2} peak과 Cl 2p_{1/2}이 doublet으로 검출된다. 또한 이들의 결합 에너지 차이는 1.6eV이며, peak intensity 비는 약 1:2로 알려져 있다.^[6] 이들 자료와 본 실험에서 추출된 Cl₂ 2p spectra를 비교하여 보면 Cl 2p_{1/2} binding energy에 해당하는 피이크가 상대적으로 증가되었음을 알 수 있다. 이는 약 200 eV에 해당하는 또 다른 결합이 존재함을 의미하며, 이는 Cl-O결합에 해당한다. 또한 식각한 시료의 표면에서 검출되는 Cl 2p spectra는 BCl₃ 가스의 혼합량이 증가함에 따라 Cl-O결합에 해당하는 피이크가 상대적으로 점점 증가함을 보인다. 이는 BCl₃ 가스의 혼합량이 증가함에 따라 시료 표면에 형성되는 chlorine의 양이 감소하고, 그 결과 표면에 형성되는 Cl-O 결합의 상대적인 양이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 Cl₂ 가스의 혼합비가 증가함에 따라 Cl-Cl 결합이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 그림 2에서 나타난 바와 같이 Cl₂ 가스의 혼합비가 증가함에 따라 플라즈마내에 형성되는 Cl species가 증대된 것으로 판단된다. 즉 Cl₂ 가스의 유량이 증가함에 따라 플라즈마내에 형성된 Cl species가 Pt의 표면으로 이동하고, 그 결과 시료의 표면에서 더 많은 Cl-Cl 결합이 검출되는 것으로 해석된다. 한편 198.5eV에서 검출되는 피이크는 Cl-Cl 혹은 Cl-metal 결합으로 해석이 가능하다. 그러나 Pt 4f 스펙트럼을 고려하면 시료의 표면에서 검출되는 대부분의 Cl은 Cl-Cl 결합으로 해석하는 것이 타당하며, 약간의 Cl-metal 결합이 존재해 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 플라즈마내에 형성되는 Cl radical의 밀도 변화는 Pt의 식각에 크게 기여하지 못함을 말해준다. 왜냐하면 플라즈마내에 형성되는 Cl radical은 Cl-metal 결합을 형성하지 못하고, 거의 Cl-Cl

결합의 형태로 존재하기 때문이다. 한편 약 190 eV 근처에서 약간의 peak을 확인할 수 있다. 이는 B 1s의 결합 에너지에 해당한다. 그러나 XPS 분석시 Mg K α 를 사용하여 분석하는 경우 8.4 eV가 낮은 곳에서 원소의 satellite peak이 검출되며, satellite peak은 원소 peak의 8%에 해당되는 크기로 검출된다.⁶⁾ 그림에 나타난 spectra를 살펴보면 Cl 2p peak의 약 10%이내로 190 eV에서 peak이 검출됨을 감안하면, boron은 거의 검출되지 않음을 확인할 수 있다. 이는 boron의 경우에 Pt와 결합하기 보다는 Cl과 결합하여 BCl₃의 형태로 제거되는 것으로 추정된다.

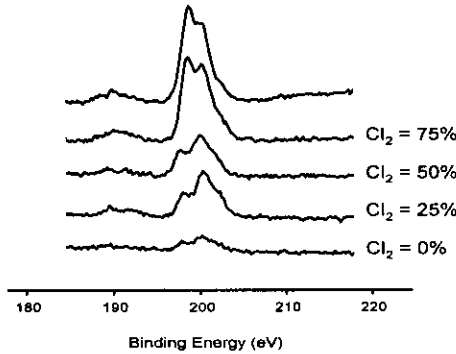


그림 6. 가스 조성비에 따른 Cl 2p 스펙트럼의 변화

IV. 결론

본 연구에서는 BCl₃+Cl₂ 가스 플라즈마를 이용한 ICP 식각장비에서 Pt의 식각을 수행하였다. Cl₂의 조성비가 감소할수록 Pt위에 형성되는 잔류막의 두께가 증가함을 XPS를 통해서 확인하였으며, Single Langmuir Probe 분석 결과에 통해 BCl₃에 비해 Cl₂의 이온화가 용이함을 알 수 있었다. Cl₂/(Cl₂+BCl₃)가 증가할수록 Pt의 식각 속도가 증가하는 것은 거의 ion current density의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Aoki, S.Ohya. Y. Miyasaka, and T. Kikkawa, "A stacked capacitor with (Ba_xSr_{1-x})/TiO₃ for 256M DRAM," IEDM, p. 823, 1991

[2] C. H. Chou and J. Phillips, "Platinum metal etching in a microwave oxygen plasma," J. Appl. Phys., vol. 68, p. 2415, 1990

[3] 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

[4] Won Jong Yoo, Jin Hwan Hahm, Hyoun Woo Kim and Chan Ouk Jung, "Control of Etch Slope during Etching of Pt in Ar/Cl₂/O₂ Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys. vol. 35, p. 2501, 1996

[5] 권광호, 김창일, 윤신진, 김현수, 염근영, "ICP에 의한 Pt 박막의 식각 메카니즘에 관한 연구", 전자공학회 논문지, 제 34권, D편, p. 27, 1997

[6] Jill Chastain and Roger C. King Jr., "Hand book of X-ray Photoelectron Spectroscopy," Physical Electronics Inc., 1995