

Pt 박막의 반응성 이온식각

양정승 · 김민홍 · 윤의준

서울대학교 재료공학부
(1996년 6월 10일 접수)

Reactive Ion Etching of Pt Thin Films

Jeong-Suong Yang, Min Hong Kim and Euijoon Yoon

School of Materials Science & Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received June 10, 1996)

요 약 - CCl_2F_2 , Ar, O_2 가스를 사용하여 반응성이온 식각장치에 의한 백금박막의 건식식각특성에 대하여 연구하였다. 백금의 식각률은 전체압력이 낮아질수록, RF 전력이 증가할수록 증가하였으며, CCl_2F_2 의 유량에 대해서는 거의 변화가 없었다. Ar가스의 첨가는 식각률의 저하를 가져왔으며, 20% 이내에서의 산소의 첨가는 백금의 식각률에는 영향을 주지 않았다. 백금과 감광막의 선택비는 압력이 낮아질수록, RF전력이 증가할수록 높아져 같은 두께의 감광막을 사용하여 보다 두꺼운 백금박막의 패터닝이 가능하였다. CCl_2F_2 유량 20 sccm, RF 전력 400 W, 전체압력 60 mTorr의 조건에서 300 Å/min의 식각률을 얻을 수 있었다.

Abstract - Reactive ion etching of Pt thin film was studied using CCl_2F_2 , Ar, and O_2 . Etch rate of the Pt increased as the total pressure decreases and the RF power increased, while the flow rate of CCl_2F_2 had little effect on the Pt etch rate. Addition of Ar to CCl_2F_2 resulted in a decrease in Pt etch rate. Addition of O_2 had no effect on Pt etch rate up to 20% O_2 . Selectivity between Pt and photoresist increased as the pressure decreased and the RF power increased, making it possible to pattern a thicker Pt layer with a thinner photoresist. A maximum etch rate of 300 Å/min was obtained at CCl_2F_2 flow rate of 20 sccm, RF power of 400 W, and the total pressure of 60 mTorr.

1. 서 론

고기능 소자에 대한 요구가 증대하면서 우수한 유전, 압전 및 자기적 성질을 지니는 산화물 박막을 이용하려는 시도가 계속되고 있다. 소자제조에는 금속박막이 전극으로 사용되는데, 산화물 박막이 고온의 산소분위기에서 증착되므로, 내열성, 내산화성이 전극물질 선택의 주요 기준이 된다. 따라서 현재 내열 귀금속인 백금 박막이 BST, PZT 등을 이용한 고유전율 박막 캐패시터의 상부 및 하부전극 [1-3]으로 많이 쓰이고 있으며, PZT 등의 전액박막을 이용한 센터 및 액츄에이터의 전극물질로도 가능하다. 이외에도 백금박막은 온도저항계수를 이용한 정밀 온도소자나 가스 검출소자로도 응용이 가능하다. [4,5] 이렇듯 다양하게 백금박막을 여러 소자에

이용하기 위해서는 원하는 형상으로의 미세패터닝이 가능하여야 한다. 백금 등의 귀금속류의 미세패터닝은 lift-off법[6], 습식식각[7], 전해[8] 등에 의해 가능하지만, 재현성, 균일성 및 식각 단면의 조절이 어렵다는 등의 난점을 지니고 있다. 그러므로 정밀도가 요구되는 고 집적 FRAM, DRAM이나 전액 센서 및 액츄에이터, 고 주파 소자 제작에 사용되기에는 적합하지 않다고 생각 된다.

따라서 재현성 있고 정밀한 백금박막의 패터닝을 위해서는 이온밀링, 반응성 이온식각(Reactive Ion Etching)등의 건식 방법을 이용하여야 한다. Glabbeck 등은 CF_4 와 Ar를 사용하여 백금의 RIE를 연구한 결과 200 Å/min 정도의 백금 식각률을 보고하였다. [9] 이렇게 낮은 식각률을 보이는 이유는 RIE의 반응부산물인 백금의

할로젠 화합물이 낮은 증기압을 가지므로 실제 식각반응이 화학반응보다는 물리적 스퍼터링에 의해 주로 일어나기 때문이라고 생각된다. 따라서 최근에는 Cl_2 가스를 사용하고 이온 밀도가 높은 Electron Cyclotron Resonance (ECR)[10], Magnetic Enhanced RIE (MERIE) [11] 등의 고밀도 플라즈마 장치를 주로 이용하여 1,000 Å/min 정도의 백금박막의 식각률을 얻고 있다. 한편, Chou 등은 마이크로파 산소플라즈마를 이용하여 백금의 건식식각에 대하여 연구하였는데, 조건에 따라 아르곤플라즈마에 의한 물리적 스퍼터링의 경우보다 산소플라즈마에 의한 식각률이 높음을 보였다.[12] 본 연구에서는 기존의 반도체 공정에서 사용되고 있는 RIE장비를 사용하고 감광막을 마스크로 이용하여 Pt 박막의 건식식각에 대하여 연구하였다. CCl_2F_2 , Ar, O_2 를 사용하여, 플라즈마 전력, 가스 유량 등의 공정변수가 Pt의 식각률에 미치는 영향과 산소의 첨가가 백금의 식각속도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 이 결과 400 W의 전력에서 300 Å/min 정도의 식각률을 성공적으로 얻을 수 있었다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 백금박막은 Ar가스를 이용하여 백금 타겟을 RF 스퍼터링하여 1,500-3,000 Å 두께로 제조하였다. 사용된 기판은 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition)으로 1,000 Å Si_3N_4 가 입혀진 4" (100) 실리콘 웨이퍼이며, 백금 스퍼터링 후 식각 실험용으로 2 cm × 2 cm로 잘라서 사용하였다. 백금박막의 접착력을 높이기 위해 Ti 또는 Ta를 접착층으로 사용한 경우도 있으나 식각률에 영향을 미치지 않았다. 감광막(AZ 1512)을 사용하여 표준 리소그래피 방법에 의해 마스크 패턴을 형성한 후, 기판 가열없이 상용 RIE 시스템(RIE 80, Plasma Technology, Ltd.)에서 CCl_2F_2 , Ar, O_2 를 사용하여 식각하였다. 가스유량, RF전력, 전체 압력 등을 변화시켰으며 이들이 식각 공정에 끼치는 영향에 대하여 연구하였다. 감광막은 식각을 고려하여 1.2 μm의 두께로 입혔으며, 표준 공정외에 180°C에서 30분 경화처리하였다. 경화처리 후 감광막의 두께는 1.18 μm이었다. 백금의 식각률을 구하기 위해서 백금박막을 종료점까지 식각하지 않고 식각을 중단한 후 감광막을 산소플라즈마로 제거한 후 α-step으로 식각된 박막의 두께를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

백금 박막의 건식식각 공정에서 공정 변수에 따른 식각률의 변화를 알아보았다. 식각공정에서 식각률에 영향을 주는 중요한 변수로는 전체 압력, RF전력, 식각가스의 조성, 유량, 기판 온도 등이 있다. 우선 전체압력에 대한 영향을 보기 위하여 CCl_2F_2 의 유량을 10, 20, 30 sccm, RF 전력을 200 W에 고정시키고 반응기의 전체압력을 변화시키며 식각률의 변화를 관찰하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이 압력이 감소함에 따라 대체적으로 식각률은 단조증가함을 알 수 있다. 압력의 감소에 따라 식각률이 증가하는 것은 식각에 참여하는 이온의 에너지 flux가 압력의 감소에 따라 증가하는 것으로 생각된다. CCl_2F_2 의 유량에 따른 식각률의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 한편, 감광막이 마스크로서 기능할 것인지 이 조건하에서 경화처리한 감광막의 식각률을 검토하는 것이 중요하다. 그림 2에서 보는 바와 같이 대체적으로 감광막의 식각률도 압력이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있으나 백금 식각률의 감소보다는 압력변화에 둔감하며, 백금박막보다 식각률이 5-10배 빠름을 알 수 있다. 본 연구에서 변화시킨 압력 범위내에서는 압력이 낮을수록 백금과 감광막의 식각률의 비가 작아지므로 일정 백금박막의 식각에 필요한 감광막의 두께가 얇아지므로 공정상 유리함을 알 수 있다.

다음으로 RF 전력이 식각률에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 반응기 압력은 앞의 연구에서 최대의 식각률을 보인 CCl_2F_2 의 유량은 20 sccm, 전체압력 60

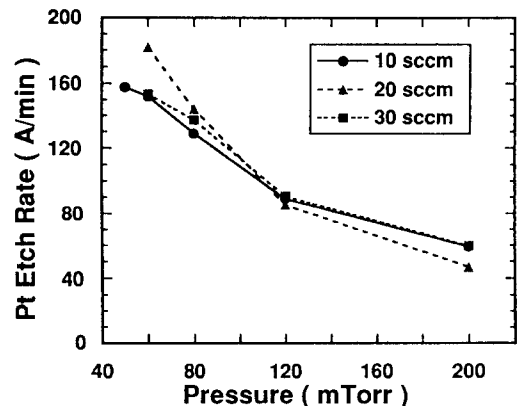


그림 1. 반응기 압력변화에 따른 백금 식각률의 변화. CCl_2F_2 의 유량을 10, 20, 30 sccm으로 변화시켰으며 RF 전력을 200 W에 고정하였다.

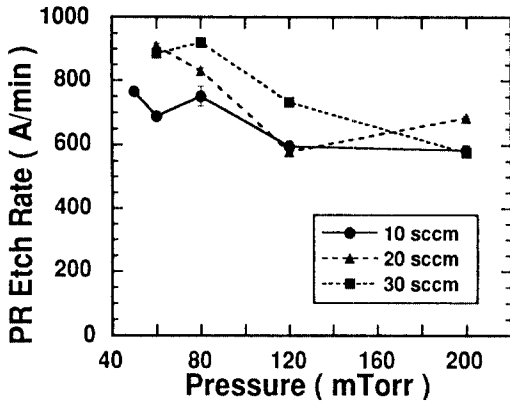


그림 2. 반응기 압력변화에 따른 감광막 식각률의 변화. CCl_2F_2 의 유량을 10, 20, 30 sccm으로 변화시켰으며 RF 전력은 200 W에 고정하였다.

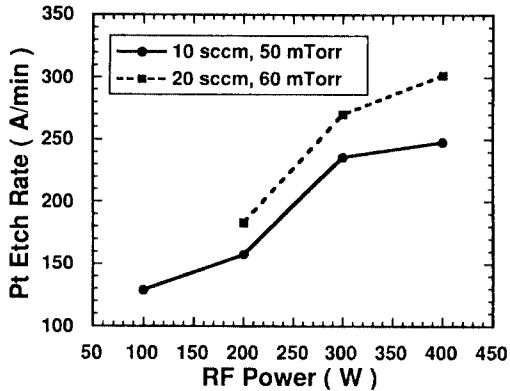


그림 3. RF 전력 변화에 따른 백금 식각률의 변화.

mTorr 조건과 10 sccm, 50 mTorr의 조건에 대하여 RF 전력을 100에서 400 W까지 변화시켰다. 그림 3에 보인 바와 같이 입력 RF전력이 증가할수록 백금의 식각률이 증가하다가 300 W 이상에서 포화되기 시작하는 것으로 나타났다. RF 전력이 증가함에 따라 감광막의 식각률도 그림 4에서와 같이 증가하였으나 두 식각률의 비는 전력이 증가할수록 감소하였다.

백금은 귀금속으로 CCl_2F_2 플라즈마와의 반응에 의해 생길 것으로 추정되는 백금의 염화물 또는 불화물에 대한 연구는 잘 되어 있지 않은 상태이나, 일반적으로 증기압이 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 이런 낮은 증기압의 반응물이 시편 표면에 축적되는 경우 전체 식각반응속도는 반응물의 기화속도에 의해 제한을 받게 된다. 만일 Ar과 같은 불활성 기체의 이온이 증기압

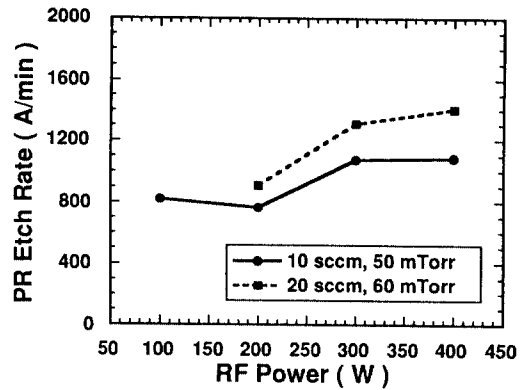


그림 4. RF 전력 변화에 따른 감광막 식각률의 변화.

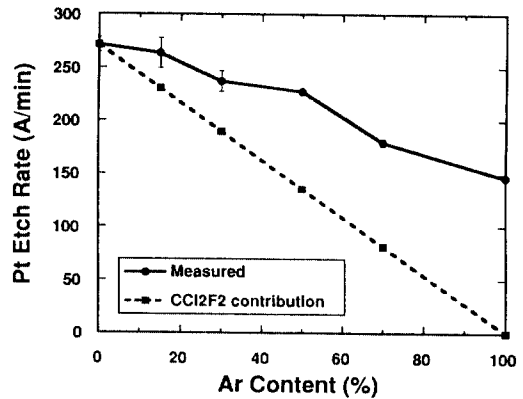


그림 5. Ar첨가에 따른 백금 식각률의 변화. 전체 반응가스의 양을 20 sccm, RF 전력을 300 W에 고정하였다.

이 낮은 표면반응물을 강제적으로 스퍼터링하여 떼어 낸다면 식각률이 증가할 수 있으리라 예상할 수 있다. 따라서 앞의 결과중 안정된 플라즈마를 유지하면서 최대의 식각률의 얻어진 조건에서 불활성 기체인 Ar을 첨가하면서 식각률의 변화를 관찰하였다. 전체압력을 60 mTorr, 전체 반응 가스의 유량을 20 sccm, RF 전력을 300 W로 고정하였다. 그림 5의 결과와 같이 Ar 가스의 분율이 증가함에 따라 식각률이 오히려 단조 감소하였다. 이 경우 전체 반응가스의 유량을 같게 유지하면서 Ar가스의 분율을 변화시켰으므로 실제적인 CCl_2F_2 의 부분압을 고려한 CCl_2F_2 만의 식각률은 점선과 같다. 따라서 측정된 식각률(실선)과 보정된 식각률(점선)의 차이가 Ar에 의한 식각률에 해당된다. 관찰된 전체 식각률이 Ar 첨가에 따라 거의 직선적으로 감소하므로, 전체 식각률은 CCl_2F_2 만의 식각률과 Ar에 의

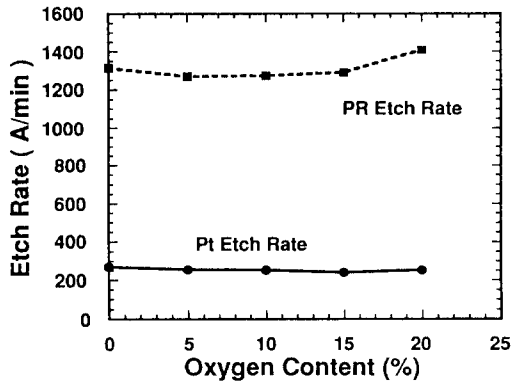


그림 6. O_2 첨가에 따른 백금과 감광막의 식각률 변화. 전체 반응가스의 양을 20 sccm, RF 전력을 300 W에 고정하였다.

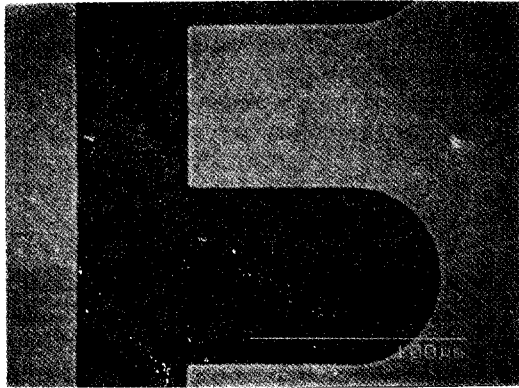


그림 7. 반응성 이온식각으로 백금박막을 패터닝한 일례. 3,000 Å 백금박막/1,000 Å Si_3N_4/Si 구조에서 하부 실리콘까지 과도적으로 과도하게 식각하였다.

한 식각률의 선형 결합으로 나타낼 수 있다. 순수 Ar에 의한 식각은 전적으로 물리적 식각에 의한 결과이므로 Ar 첨가에 의해 증진된 부분은 Ar 이온이 첨가됨에 따라 Ar 이온에 의한 백금의 물리적 스퍼터링에 더 일어나기 때문이라고 생각된다. 그러나 CCl_2F_2 에 의한 식각이 어떤 기구에 의해 진행되는지는 현재의 실험결과로는 알 수 없다. 그러나 Cl_2 를 사용한 식각실험의 결과 Ar이온과 Cl이온의 질량이 비슷함에도 불구하고 Cl_2 를 사용한 경우 식각률이 큰 결과를 보면[10], CCl_2F_2 플라즈마에 의한 식각에도 물리적 스퍼터링 외에 Cl이나 F에 의한 화학반응의 기여도가 있으리라 생각된다. CCl_2F_2 플라즈마에 의한 백금의 식각 메커니즘을 이해하기 위해서는 실제 플라즈마 내에 존재하여 식각에 참여하는 중성 및 대전입자들의 종류와 농도, 이들의

에너지 분포 등 보다 자세한 정보가 필요하다고 생각한다.

다음으로 식각률에 끼치는 산소 첨가의 영향에 대하여 연구하였다. 마찬가지로 전체 압력을 60 mTorr, 전체 반응 가스의 유량을 20 sccm, RF 전력을 300 W로 고정하고 산소가스의 분율을 0-20%까지 변화시켰다. 그림 6의 결과처럼 산소의 첨가는 백금의 식각률에 별 영향을 주지 않았다. 산소 플라즈마를 사용한 경우 Ar 플라즈마만의 물리적 스퍼터링의 경우보다 증진된 식각률이 보고된 바 있으므로[12] CCl_2F_2 에 Ar 대신 같은 양의 O_2 를 첨가할 경우 식각률이 더 클 것을 예상하였으나 실험 결과는 그렇지 못하였다. 감광막의 식각률은 산소의 유량이 20%가 되면서 증가하는 것을 볼 수 있다. 산소 유량이 증가하면 할수록 ashing의 조건에 가까워지므로 감광막의 식각률은 더 늘어날리라 생각한다.

CCl_2F_2 가스를 사용한 백금박막의 건식식각 공정을 실제 소자제작에 적용하였다.

그림 7의 주사전자현미경(SEM) 사진은 실리콘 위에 1,000 Å의 Si_3N_4 , 3,000 Å의 백금박막을 입힌 구조를 감광막을 마스크로 사용하여 패터닝한 결과이다. 이 경우에는 의도적으로 Si_3N_4 과 일부 기판 실리콘까지 과도하게 식각하였다. 흰 부분이 감광막을 제거한 백금박막 부분이고 검은 부분이 식각으로 들어난 실리콘 부분이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 기존의 반응성 이온식각장비를 이용하여 3,000 Å의 백금 박막을 성공적으로 패터닝할 수 있다.

4. 결 론

CCl_2F_2 가스와 감광막을 이용하여 백금의 반응성 이온식각에 대하여 연구하였다. 각 공정조건이 백금과 감광막의 식각률에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과 식각률은 반응기의 전체압력이 감소함에 따라 증가하였으며, CCl_2F_2 가스의 유량에는 크게 의존하지 않았다. RF 전력이 증가함에 따라 식각률은 증가하였으나 300 W 이상의 전력에서 포화되기 시작하였다. 감광막의 식각률과 백금의 식각률의 비는 압력이 낮아질수록, 전력이 커질수록 작아지므로 백금박막의 패터닝에 유리하였다. 총유량을 일정하게 유지하면서 반응가스를 Ar으로 희석할수록 식각률은 단조감소하였다. 산소의 첨가는 0-20%의 범위내에서 백금의 식각률에는 거의 영향을 주지 않았다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원비에 의해 지원되었다. 주사전자현미경 관찰에 도움을 준 신소재공동 연구소 이기라씨, 재료공학부 이태완씨에게 감사드린다.

참고문헌

1. G. A. C. M. Spierings, G. J. M. Dormans, W. G. J. Mons, M. J. E. Ulenaers and P. K. Larsen, *J. Appl. Phys.* **78**, 1926 (1995).
2. P. D. Hren, S. H. Rou, H. N. Al-shareef, M. S. Ameen, O. Auciello and A. I. Kingon, *Integrated Ferroelectrics* **2**, 311 (1992).
3. M. Otsu, H. Funakubo, K. Shinozaki, H. Henmi, N. Mizutani, *J. Ceram. Jpn.* **102**, 128 (1994).
4. B. F. T. Bolker and P. H. Sidles, *J. Vac. Sci. Technol.* **4**, 205 (1977)
5. J. R. Staley, *Sensors*, April, 56 (1996)
6. J. W. Mayer and S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Macmillan, 1990.
7. A. Lecours, M. Meunier and M. Bisson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 109 (1990).
8. R. P. Frankenthal and D. H. Eaton, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 703 (1976).
9. J. J. Van Glabbeek, G. A. C. M. Spierings, M. J. E. Ulenaers, G. J. M. Dormans, P. K. Larsen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **310**, 127 (1993).
10. K. Nishikawa, Y. Kusumi, T. Oomori, M. Hanazaki and K. Nambe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 106 (1993).
11. D. Keil, A. Cofer, P. Rajora, S. DeOrnellas, presented at the 189th Electrochemical Society Meeting, Los Angeles, May 5-10, 1996
12. C. H. Chou and J. Phillips, *J. Appl. Phys.* **68**, 2415 (1990).