

論文97-34D-3-10

고밀도 플라즈마에서 규산화막을 마스크로 이용한 백금박막의 패터닝

(Patterning of Pt thin films using SiO₂ mask in a high density plasma)

李 喜 習 *, 李 鍾 根 *, 朴 世 根 *, 鄭 揚 喜 **

(Hee Seup Lee, Jong Geun Lee, Se-Geun Park, and Yang Hee Jung)

요 약

저 식각율과 식각잔여물의 형성이라는 문제점을 갖고있는 백금박막의 건식식각공정을 염소를 기본 공정기체로 한 ICP를 이용하여 연구하였다. 보다 높은 식각율을 얻기 위해 공정온도를 높이는 대신 규산화막을 패터닝 마스크로 사용하였다. 공정반응기체에 첨가된 산소나 아르곤의 영향을 우선 살펴보았으며, 반응기내의 압력, 공정기체의 유량, 플라즈마원 전력과 바이어스 전력 등에 대한 영향을 식각율과 식각선택비를 측정함으로써 조사하였다. 물리적 스파터링효과가 주요 식각기구이지만 고에너지 이온의 에너지의 도움을 받는 화학적 반응 역시 큰 영향을 주고 있음을 알게 되었다. 규산화막과의 선택비를 2.0 이상으로 하면서 백금박막의 식각율을 200 nm/min 이상인 공정조건을 찾아 서브 마이크론의 백금패턴을 형성하였다.

Abstract

Inductively coupled Cl₂ plasma has been studied to etch Pt thin films, which hardly form volatile compound with any reactive gas at normal process temperature. Low etch rate and residue problems are frequently observed. For higher etch rate, high density plasma and higher process temperature is adopted and thus SiO₂ is used as for patterning mask instead of photoresist. The effect of O₂ or Ar addition to Cl₂ was investigated, and the chamber pressure, gas flow rate, source RF power and bias RF power are also varied to check their effects on etch rate and selectivity. The major etching mechanism is the physical sputtering, but the ion assisted chemical reaction is also found to be a big factor. The process can be optimized to obtain the etch rate of Pt up to 200nm/min and selectivity to SiO₂ at 2.0 or more. Patterning of submicron Pt lines are successfully demonstrated.

I. 서 론

최근의 초고집적화 기술에서 PZT, PLZT, 또는 BST 등의 강유전체나 고유전율 절연막이 MOS 트랜지

스터의 게이트 절연막이나 DRAM의 전하저장용 축전기 절연막으로 사용될 가능성이 높아짐에 따라 그의 전극재료로 사용되는 백금(Pt)이 새로운 관심을 받게 되었다. PZT나 BST 계열의 박막은 제작 과정에 산소 분위기에서의 고온처리(600°C 이상)를 포함하기 때문에 이러한 환경을 견딜 수 있는 전도성재료의 하부전극이 마련되어야 하며, 그 동안 RuO₂나 Pt가 많이 사용되어 왔다. 이러한 전극재료를 초고집적 집적회로소자에 사용되기 위해서는 전기적, 재료학적 특성 이외에도 전극의 형성에 기존의 집적회로공정을 적용할 수 있는지를 종합적으로 검토해야 한다. Pt 박막의 건식식각에 대한

* 正會員, 仁何大學校 半導體 및 薄膜技術研究所
(Research Institute of Semiconductor and Thin Film Technology, Inha University)

** 正會員, 麗水 水産大學 電氣工學科
(Department of Electrical Engineering, Yosu National Fisheries University)

接受日字:1996年11月14日, 수정완료일:1997年3月5日

것으로써, Pt는 일반적인 식각공정온도 (100 °C 이하)에서는 어떤 공정기체와도 휘발성의 화합물을 쉽게 형성하지 않으며, 따라서 낮은 식각율과 잔여불형성 등의 문제점을 안고 있는 것으로 알려져있다.

C. H. Chou 등^[11]의 마이크로파에 의한 산소 플라즈마 연구는 down stream 방식으로써 Pt 무게의 감소량을 측정하여 식각율을 계산하였다. 순수한 화학반응이 주 식각 반응기구를 보였으나, 패터닝을 시도하지 않았다. CF₄ Plasma를 이용하여 Pt/PZT/Pt구조의 소자를 일괄적으로 제작한 J. J. Van Glabbeek 등^[12]의 연구결과도 보고되어 있으나, 이 연구에 의하면 Pt의 식각은 화학적 반응에 의한 것이라기보다는 이온의 물리적 스파터링효과에 의한 것이었다. 이 연구에서는 Pt식각율은 2.0nm/min 정도이며 감광제와의 식각선택비는 0.1 정도이었고, CF₄ 플라즈마를 Pt와 PZT의 식각에 모두 이용하였다. 알루미늄이나 구리 박막의 건식 식각 연구에 주로 사용되고 있는 Cl₂ 플라즈마를 RF 마그네트론과 ECR로 발생시킨 식각실험에서는 Pt 식각율을 150nm/min 이상으로 얻을 수 있었다.^[13] 순수한 물리적 스파터링이 주 식각반응이지만 Cl에 의한 화학반응도 식각율의 증대에 기여한다고 보고하였다. Yokoyama 등^[14]는 공정온도를 300°C 까지 올리기 위하여 감광제 대신에 spin on glass(SOG)를 마스크로 사용하였고 고밀도의 ECR 플라즈마를 이용하여 Pt의 식각율을 200nm/min 정도까지 얻을 수 있었으나 SOG 마스크와의 선택도는 1.0 이하이었다. W. J. Yoo 등^[15]은 MERIE Ar/Cl₂/O₂의 플라즈마를 이용한 식각실험에서 Pt의 식각율을 120nm/min 정도, 산화막 마스크와의 선택도는 1.2 정도를 얻었다. 이 실험에서는 또한 첨가기체의 량에 따라 백금박막의 식각각도를 개선할 수 있음을 보였다.

본 연구에서는 높은 식각율을 얻기 위하여 고밀도 플라즈마의 ICP(inductively coupled plasma)를 사용하며 공정온도를 150°C 정도로 하였다. PECVD SiO₂를 마스크로 사용하며 향상된 선택비를 얻기 위하여 Cl₂ 플라즈마에 O₂ 또는 Ar을 첨가하여 반응기구를 조사하였고, 그 결과를 이용하여 서브마이크론의 Pt 박막의 패터닝을 시도하였다.

II. 실험 및 결과

본 실험에서 사용한 반응로는 planar 안테나를 이용

한 ICP로써 고밀도의 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 그림 1에 ICP 반응로의 개략적인 구조가 제시되어 있다. 반응로의 모든 벽은 양극산화 알루미늄으로 제작하였고 수정 창의 창구가 설치되어 optical emission을 관찰할 수 있다. 상판 위의 안테나에 source RF power를 걸어 고밀도 플라즈마를 발생시키며, 웨이퍼 스테이지를 겸한 하부전극에 bias RF power를 걸 수 있도록 제작하였다. 공정기체가 균일하게 유입되어지도록 반응로 안에 gas ring을 설치하였다. 또한 웨이퍼 스테이지와 안테나 사이의 거리를 조절할 수 있도록 제작되었다.

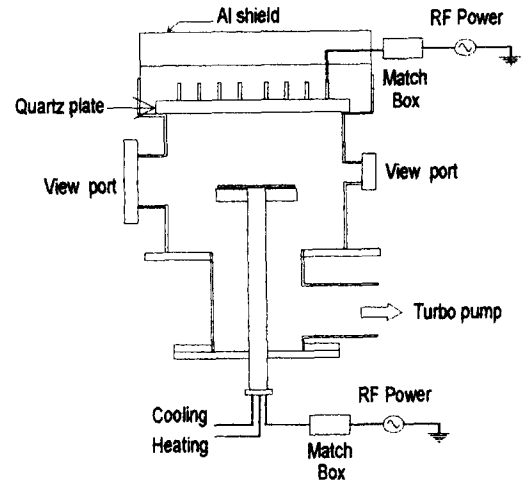


그림 1. ICP etcher의 구조도
Fig. 1. Schematic diagram of ICP etcher.

Single Langmuir probe를 사용하여 전자온도와 이온밀도를 측정하였다. 1KW의 source RF power와 10mTorr의 공정압력에서 전자온도는 4~6 eV정도, 그리고 이온밀도는 10¹²/cm³ order로써 높음을 확인할 수 있었다. Si 기판에 열산화막을 형성한 후 Ti 박막을 20nm, 그리고 Pt 박막을 300nm 스파터 증착 시킨 시료와 PECVD SiO₂를 증착한 시료를 일부만 가리고 일정시간동안 식각을 행하였으며, 이 때 생긴 step의 높이를 측정하여 Pt와 SiO₂의 식각율을 각각 구하고 선택비를 계산하였다.

본 실험 온도인 150°C 정도에서는 휘발성 화합물을 형성하기 어렵다고 보여지므로 Pt 식각 기구는 물리적 스파터링이 주종을 이룰 것이라고 예상하여 Cl₂와 질량이 거의 비슷한 Ar을 혼합하면서 식각 실험을 한 결과가 그림 2에 나타나 있다. Ar은 Pt와 화학적 반응을 하지 않기 때문에 100% Ar 플라즈마에서는 순수한

물리적 스파터링 기구에 의해 식각 되는 것으로 알려져 있다. Cl₂의 농도가 커지는 경우에는 식각율이 100% Ar에서 보다 점차 커지는 것을 볼 수 있는데, 이는 Cl에 의한 화학반응이 첨가되어 식각율이 증대된 때문으로 생각된다. 100% Ar 플라즈마에서는 quartz view window와 ICP의 안테나 아래에 있는 quartz plate에 Pt가 deposition 되는 현상을 볼 수 있었는데 이는 Ar 이온에 의한 Pt의 sputter deposition때문으로 믿어진다. 그러나 Cl₂가 첨가되었을 때는 이러한 현상이 나타나지 않았다. 따라서 Cl₂가 첨가되었을 때에는 Pt가 순수한 원자나 분자 형태로 남아 있기보다는 PtCl_x(x=2 or 4) 같은 화합물을 형성하기 때문으로 생각된다.^[4] OES(optical emission spectrometer)를 이용하여 Pt radical peak인 266nm^[6] 근처를 가스의 혼합비에 따라 측정 한 결과가 그림 3에 나타나 있다. 100% Ar일 때에 강하게 나타나던 Pt의 원자 peak이 Cl₂가 혼합되면서 약해지는 것을 볼 수 있다. Pt의 식각율은 증가하였으나 Pt emission peak의 세기가 감소하는 것은, PtCl_x의 형성으로 Pt peak의 위치가 266nm로 부터 이동하였기 때문으로 믿어진다. 100% Cl₂ plasma에서 Pt의 식각율은 200nm/min 이상으로 증가하였으나, SiO₂와의 선택비는 1:0정도로 그림 2에서 보듯이 작아졌다.

되어지며, 그 이상의 O₂가 첨가되었을 때 식각율이 감소하는 것은 O₂의 질량이 Cl₂에 비해 작기 때문에 물리적 스파터링에 의한 효과가 작아진 것으로 볼 수 있다.

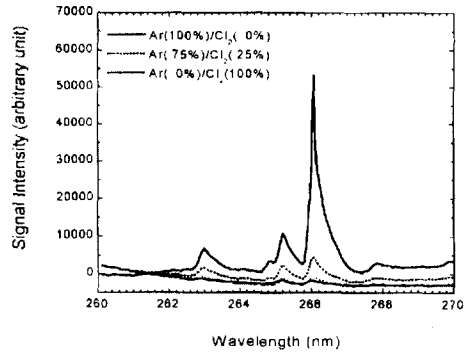


그림 3. Ar과 Cl₂의 혼합비에 따른 266nm에서의 Pt 잔유물 peak의 변화
Fig. 3. Optical emission spectra near 266nm Pt atom peak as a function of Ar and Cl₂ gas contents.

O₂ 첨가에 따른 선택비의 개선은 그림 4에서 보듯이 백금 식각율의 변화는 적으나 SiO₂의 식각율이 보다 더 감소하기 때문이다. 이는 공정기체 중의 산소 이온이나 잔유물과 Si이 재결합하는 반응으로 인한 것으로 생각되며, 이러한 SiO₂ 재형성은 Cl₂/O₂ 플라즈마를 이용한 폴리실리콘 식각실험에서도 관찰되었다.^[7] 백금의 식각율이 230nm/min이상이며, SiO₂와의 선택비가 1.5정도인 25% O₂와 75% Cl₂의 혼합된 가스를 사용한 조건으로 다음 실험을 진행하였다.

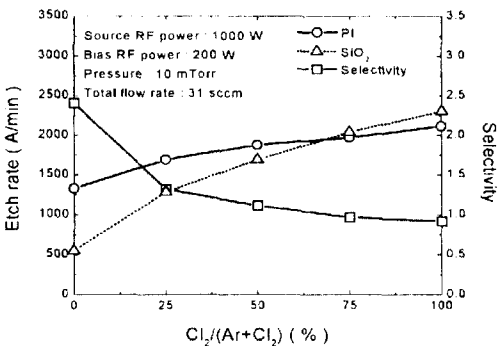


그림 2. Ar과 Cl₂의 혼합비에 따른 Pt와 SiO₂의 식각율과 선택비의 변화
Fig. 2. Etch rate and selectivity as a function of Ar and Cl₂ gas contents.

선택비를 개선하기 위하여 Cl₂에 O₂를 추가하여 실험한 결과가 그림 4에 나타나있다. O₂가 25%, Cl₂가 75%이었을 때 식각율이 100% Cl₂의 경우보다 식각율이 다소 높아졌다. 이러한 증가는 O₂에 의해 PtO_x의 화학반응이 식각에 추가로 기여하기 때문이라고 생각

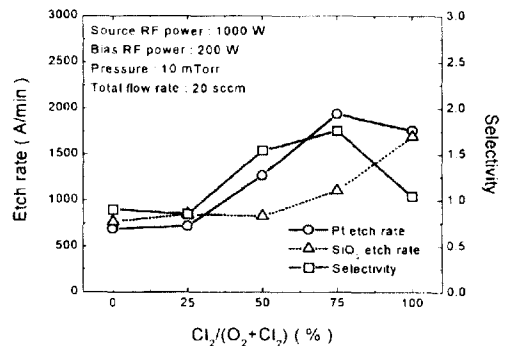


그림 4. O₂와 Cl₂의 혼합비에 따른 Pt와 SiO₂의 식각율과 선택비의 변화
Fig. 4. Etch rate and selectivity as a function of O₂ and Cl₂ gas contents.

우선 그림 5는 식각의 비등방성과 이온의 운동에너지

지와 관계가 있는 dc self-bias에 영향을 미치는 bias RF power를 변화시켰을 때의 식각율과 선택비의 측정 결과이다. Bias RF power가 증가함에 따라 식각율이 급격하게 증가하는 경향을 보이나 선택비는 감소하고 있다. Bias power가 증가하면 dc self-bias도 그림 6처럼 증가하게 되어 그로 인해 이온의 운동에너지도 증가한다. 따라서 식각반응에 있어서 물리적 스파터링효과가 주가 되면서 SiO₂의 식각율이 보다 증가하게 되어 선택비가 감소한다.

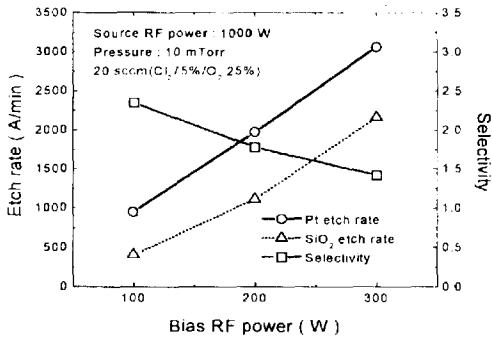


그림 5. 25% O₂ + 75% Cl₂ 플라즈마에서 bias RF power에 따른 식각율과 선택비의 변화
Fig. 5. Etch rate and selectivity as a function of bias RF power in 25% O₂ + 75% Cl₂ plasma.

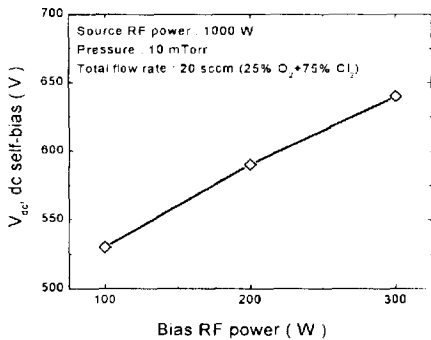


그림 6. 25% O₂ + 75% Cl₂ 플라즈마에서 bias RF power에 따른 dc self-bias의 변화
Fig. 6. Dc self-bias as a function of bias RF power in 25% O₂ + 75% Cl₂ plasma.

Source RF power가 증가하면 플라즈마의 밀도가 증가하여 Pt 식각율이 증대됨을 관찰할 수 있었다. 그리고 chamber 압력이 5 mTorr에서 15 mTorr까지는 식각율은 증가하나 그 이상에서는 감소하며 선택비는 10 mTorr에서부터 감소하기 시작한다. 또 기체의

유입량이 증가함에 따른 식각율과 선택비는 증가함을 알 수 있었다. 그림 7에는 RF 안테나와 웨이퍼 스테이지 사이의 거리를 변화시켰을 때의 식각율과 선택비를 나타내었다. 플라즈마의 중심으로부터 거리가 멀어짐에 따라 Pt의 식각율은 큰 변화가 없지만 SiO₂의 식각율은 감소하여 선택비는 2.0이상으로 높아지는 경향을 볼 수 있다. 거리에 따른 dc self-bias의 변화를 보면 거의 변화가 없음을 볼 수 있으므로 물리적 스파터링 yield에는 큰 변화가 없다고 보여진다. 그러나 Pt의 식각율이 변화가 없거나 약간 증가하는 것으로 보아 화학적 반응에 의한 의존도가 높아진 것으로 생각된다.

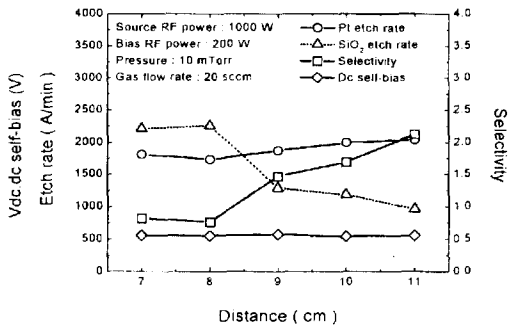


그림 7. 25% O₂ + 75% Cl₂ 플라즈마에서 안테나와 웨이퍼 스테이지의 거리에 따른 식각율과 선택비와 dc self-bias의 변화
Fig. 7. Dc self-bias as a function of distance between antenna and wafer stage in 25% O₂ + 75% Cl₂ plasma.

Pt 전극의 패터닝을 위해 Si 기판 위에 250nm의 열산화막을 키우고, Pt 박막과 열산화막의 접착력 증대를 위하여 Ti 박막을 10nm를, 그리고 Pt 박막을 150nm를 스파터링 방법으로 증착시켰다. Hard 마스크로는 PECVD 산화막을 증착하여 사용하였다. 실험용 패턴 마스크를 이용하여 CVD 산화막을 패터닝을 하였고, photoresist를 O₂ plasma에서 제거하였다. 실험용 패턴을 갖는 산화막 마스크의 line은 0.65µm, space는 0.15µm이다. 그리고 Pt식각과 산화막제거 후에 측정된 백금의 line은 0.6µm, space는 0.2µm이었다. 한편 Pt의 패터닝을 하기 위하여 통계적 실험계획법으로 추가 실험을 수행하여 최적공정조건을 찾았다. 이는 공정 변수들을 효율적으로 실험 배열하고 최대의 식각율과 최대의 선택비를 동시에 주는 조건을 찾는 방법으로써, 그 결과 최적의 공정조건, 즉 식각율은 200nm/min이상이며 선택비는 2.0인 조건을 선택할 때에, source RF

power 1KW, bias RF power 100W, chamber 압력 10mTorr, 기체 유입량 20sccm, 안테나와 웨이퍼 스테이지 사이의 거리는 11cm이었고 기체 혼합비는 40% O₂와 60% Cl₂이었다.



그림 8. 40% O₂ + 60% Cl₂ 플라즈마에서 Pt 식각 후의 SEM 사진
 Fig. 8. SEM cross section after Pt etch in 40% O₂ + 60% Cl₂ plasma.

사진이다. 물리적 스파터링에 의한 식각이나 비휘발성 화합물 형성에 일어났을 때 관측될 수 있는 울타리 (fencing)현상, 즉 외벽에 잔유물이 재증착되는 현상이 없음을 알 수 있다.



그림 10. CF₄ plasma로 마스크 산화막 식각 후의 SEM 사진
 Fig. 10. SEM cross section after Pt etch in CF₄ plasma.

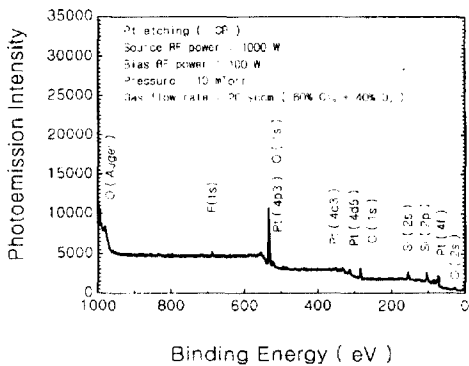


그림 9. 40% O₂ + 60% Cl₂ 플라즈마에서 Pt 식각 후의 wafer 표면의 XPS 스펙트럼
 Fig. 9. XPS after Pt etching in 40% O₂ + 60% Cl₂ plasma.

그림 8은 이 조건에서 진행한 Pt 식각 후의 SEM 사진이다. 그림 9는 Pt 식각 후에 웨이퍼표면을 XPS로 분석한 것으로서 만일 비휘발성의 PtCl_x가 표면에 남아 있다면 Cl peak이 관찰되어야 하지만 이 XPS spectrum에는 Cl이 없음을 알 수 있다. 이는 식각 후의 생성물들이 높은 진공의 chamber에서 곧바로 pump out되었기 때문으로 생각된다. 그림 10은 40% O₂ + 60% Cl₂ 조건으로 Pt 식각 후 RIE에서 CF₄ plasma로 hard 마스크 산화막을 제거한 후의 SEM

III. 결론

Pt의 식각율을 증대시키기 위하여 ICP 고밀도 Cl₂ 플라즈마를 이용하였다. Pt 식각이 물리적 스파터링 기구인 Ar 플라즈마에 비하여 Cl₂ 플라즈마에서는 화학 반응이 추가되어 식각율이 증대되었으나 SiO₂와의 식각비는 감소되었다. Cl₂에 O₂를 첨가함으로써 SiO₂의 식각율이 Pt보다 상대적으로 낮아지면서 선택비는 개선이 되었다. 공정변수의 최적화를 통하여 식각율은 200nm/min 이상이면서 SiO₂ 마스크에 대한 선택비를 2.0이상으로 할 수 있었으며, 이는 과거의 다른 연구결과보다 우수한 것이었다. SiO₂의 hard 마스크를 이용하여 sub-micron의 Pt 박막 패터닝을 시도하였으며, 잔유물이나 울타리(fencing) 현상이 없는 공정이 가능함을 보였다. 200nm 두께 이상의 백금 박막을 초고집적 기억소자에서의 하부 축전전극으로 사용할 경우에는 집적도 증대에 식각각도가 중요하기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다.

감사의 글

※ 본 논문은 1996년도 인하대학교 교내연구비지원으로 수행되었으며, 산화막 패터닝의 시료를 제공하여준 삼성전자 반도체연구소에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

[1] C. H. Chou and J. Phillips, "Platinum metal etching in a microwave oxygen plasma." J. Appl. Phys. vol. 68, pp 2415- 2423, 1990.

[2] J. J. Van Glabbeek, G. A. C. M. Spierings, M. J. E. Ulenaers, G. J. M. Domans and P. K. Larsen, "Reactive Ion Etching of Pt/PbZrTiO₃/Pt Integrated Ferroelectric Capacitors." Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 310, pp 127-132, 1993.

[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, pp 6102-6108, 1993.

[4] S. Yokoyama, Y. Ito, K. Ishihara, K. Hamada, S. Ohnishi, J. Kudo and K. Sakiyama, "High-Temperature Etching of PZT/Pt/TiN Structure by High-Density ECR Plasma." Jpn. J. Appl. Phys. vol. 34, pp 767-770, 1995.

[5] W. J. Yoo, et al., "Control of Etch Slope during Etching of Pt in Ar/Cl₂/O₂ Plasmas." Jpn. J. Appl. Phys. vol. 35, pp 2501-2504, 1996.

[6] Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, 1995~1996) 76th ed.

[7] S. C. McNevin, "Radio Frequency Plasma Etching of Si/SiO₂ by Cl₂/O₂ : Improvements Resulting from the Time Modulation of the Processing Gases." J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 9, no. 3, pp 816-819, 1991.

— 저 자 소 개 —



李 喜 翫(正會員)
 1971년 10월 23일생. 1995년 인하대학교 전자재료공학과 졸업 (공학사). 1997년 동 대학원 전자재료공학과 졸업 (공학석사).



李 鍾 根(正會員)
 1960년 5월 18일생. 1988년 인하대학교 응용물리학과 졸업 (공학사). 1991년 동 대학원 응용물리학과 졸업 (공학석사). 1993년 ~ 현재 인하대학교 전자재료공학과 박사과정.



朴 世 根(正會員)
 1992년 6월 19일생. 1974년 서울대학교 전자공학과 졸업 (공학사). University of Texas at Austin 졸업 (1981년 석사, 1985년 Ph. D.). 1986년 ~ 1988년 LG반도체 MOS 기술부장. 1988년 3월 ~ 현재 인하대학교 전자전기컴퓨터공학부 교수. 1996년 1월 ~ 현재 대한전자공학회 반도체, 재료 및 부품 연구회 위원장. 1995년 10월 ~ 현재 인하대학교부설 반도체 및 박막기술연구소 부소장. 주관심분야는 반도체공정 및 장비개발, 통계처리에 의한 공정최적화, LCD용 TFT 소자 등임.



鄭 揚 喜(正會員)
 1960년 12월 25일생. 1983년 단국대학교 응용물리학과 졸업 (공학사). 1985년 인하대학교 응용물리학과 졸업 (공학석사). 1993년 인하대 대학원 응용물리학과 졸업 (공학박사). 1988년 ~ 1995년 LG 반도체 선임연구원. 1995년 ~ 현재 국립 여수수산대학교 전기공학과 전임강사.