

유도 결합 플라즈마를 이용한 백금 박막의 건식 식각시 산소 가스 첨가 효과

論 文

48C-6-7

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

金南勳* · 金昌日** · 權光虎*** · 張宜久§

(Nam-Hoon Kim · Chang-Il Kim · Kwang-Ho Kwon · Eui-Goo Chang)

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 higher etch slope as about 60° was observed and the selectivity to oxide increased to 2.4 without decreasing of the etch rate of 1500Å/min. XPS surface analysis proved that a only little O₂ gas removes the Pt-Cl compounds as residues on the etched surface.

Key Words : plasma etching, platinum(Pt), Inductively Coupled Plasma(ICP), Oxygen(O₂), etch residue

1. 서 론

Giga bit급 DRAM(dynamic random access memory)의 실현을 위한 강유전체 캐패시터의 개발을 위해서는 유력한 하부 전극 물질인 백금(Pt)의 식각(etching)에 관한 연구가 필요하게 되었다. 백금은 식각 가스와 쉽게 휘발성 물질을 생성하지 않는 특성이 있기 때문에 건식 식각의 어려움이 있다.^[1] 일반적으로 백금 박막의 식각 매커니즘(mechanism)은 주로 스퍼터링(sputtering) 효과에 의해서 이루어 진다고 알려졌지만^[2], 10% Cl₂/90% Ar 플라즈마 하에서의 백금 박막을 식각하였을 경우 Ar 단독으로 식각하였을 경우보다 식각 속도가 향상됨을 보고한 바 있다.^[3] 그러나, 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 식각 경사도(etch slope)의 문제점이 제기되었다. Cl₂/Ar 플라즈마에 HBr 가스의 첨가시 식각 잔류물이 제거되었으며 산화막에 대한 선택비가 향상되었지만, 식각 속도가 현저히 감소됨을 보고한 바 있다.^[4] 본 논문에서는 고밀도 유도 결합 Cl₂/Ar 플라즈마에 O₂ 가스를 첨가하여 식각 속도의 저하없이 선택비를 향상시킬 수 있는 가스 혼합비를 모색하였으며, O₂ 가

스 첨가에 따른 식각 경사도 및 식각 잔류물을 투과 전자 현미경(TEM : transmission electron microscopy)과 주사 전자 현미경(SEM : scanning electron microscopy)을 통해서 관찰하였다. 한편으로 O₂ 가스 첨가에 따른 식각 메커니즘의 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(Deionized 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 증착 시킨후 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 watts, 가스의 절대 유량은 53sccm으로 고정하였다.

플라즈마 내에 형성되는 radical의 밀도 변화는 시료의 표면에서 일어나는 화학 반응을 결정하는 중요한 인자이다. 따라서 Blazers사의 QMG/E 125 QMS를 이용하여, 식각 가

* 正 會 員 : 中央大 工大 電氣工學科 博士課程

** 正 會 員 : 中央大 工大 電子電氣工學部 助教授 · 工博

*** 正 會 員 : 韓瑞大 工大 電子工學科 助教授 · 工博

§ 正 會 員 : 中央大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1999年 1月 25日

最終完了 : 1999年 5月 3日

스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 radical의 변화를 조사하였다.

백금 박막의 식각에 미치는 이온 충격 효과를 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 K α (1253.5 eV) 방사(radiation)를 사용하였다. 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass 에너지(Ep)를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합 상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 Ep=20 eV로 수행하였다. Take-off angle은 15°에서 수행되었다. 또한 식각 잔류물에 대한 검증은 투과 전자 현미경을 이용하였으며, 식각 형상(etch profile)은 주사 전자 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

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 마스크로서의 산화막과의 선택비를 조사하였다.

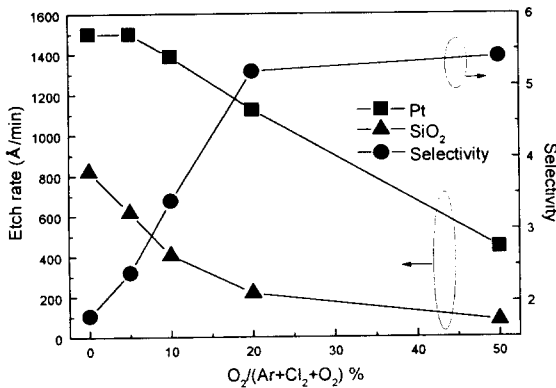


그림 1 산소 가스 첨가량에 따른 백금 박막과 산화막의 식각률
Fig. 1 Pt and SiO₂ films etch rates as a function of % O₂ in Ar+Cl₂+O₂.

그림 1은 10% Cl₂/90% Ar 가스의 혼합비를 고정 시킨 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 박막의 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 이

유로 O₂ 가스의 첨가량이 50%에 이르러서는 산화막과의 선택비가 5.4 정도로 향상되었지만 백금 박막의 식각 속도는 약 500 Å/min으로 공정상 요구되어지는 식각 속도보다 낮다. O₂ 가스 첨가량이 5%인 경우, 백금 박막의 식각 속도는 약 1500 Å/min으로 Cl₂/Ar 가스만의 식각시의 식각 속도와 거의 같지만 산화막과의 선택비는 약 2.4로 향상됨을 알 수 있다. 한편, O₂ 가스 첨가량이 20%까지는 백금 박막의 식각 속도가 1000 Å/min 이상의 양호한 결과를 나타내므로 선택비를 고려하여 최적화 할 수 있다.

그림 2는 QMS를 이용하여 O₂ 가스의 첨가량에 따라 플라즈마 내에 형성되는 radical의 변화를 나타낸 것이다. Ar, Cl 및 O는 각각 100%인 경우를 1로 하여 정규화(normalized)하여 상대적인 값을 나타내었다. 그림 2를 살펴보면 O₂ 가스의 첨가량이 증가할수록 Ar과 Cl 핵종의 밀도(species density)는 비슷한 경향으로 감소하고, O 핵종의 밀도는 증가함을 알 수 있다. 이러한 변화는 O₂ 가스의 첨가에 따른 O₂ 가스의 분압의 증가에 기인함을 알 수 있다.

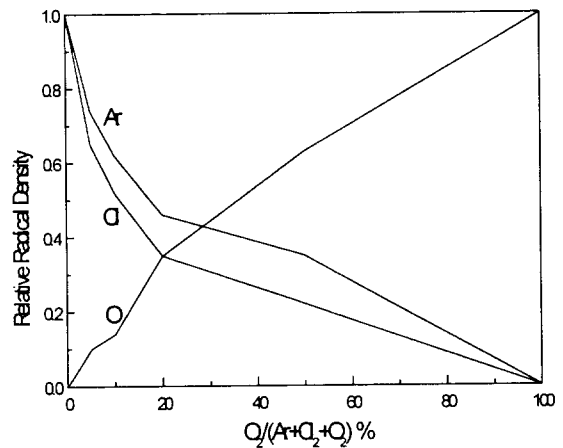


그림 2 산소 가스 첨가량에 따른 플라즈마 핵종 밀도 변화
Fig. 2 The relative plasma species density as a function of % O₂ in Ar+Cl₂+O₂.

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. 그림 3을 살펴보면 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 검토한 결과, 이온 충격 효과의 감소 및 Cl 식각종의 분압 감소에도 불구하고 O₂ 가스의 5% 첨가 시점까지 식각 속도의 감소가 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. 그러나, 본 실험에서 사용되어진 QMS의 해상도(resolution)로 PtO_xCl_y의 검출은 불가능하였으며, 향후 이의 확인이 필요할 것이다.

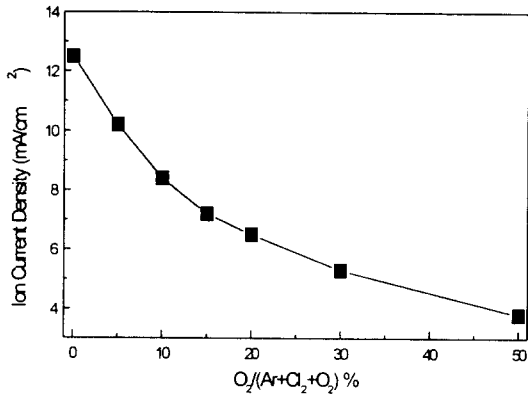


그림 3 산소 가스 첨가량에 따른 이온 전류 밀도의 변화
 Fig. 3 Ion current density as a function of % O₂ in Ar+Cl₂+O₂.

O₂ 가스 첨가에 따른 백금 박막의 식각 후 표면 결합 상태의 변화를 확인하기 위해서 XPS 분석을 수행하였다. 그림 4는 O₂ 가스의 첨가량을 변화하면서 식각한 후 XPS narrow scan 분석을 통해서 O 1s 피이크(peak)의 변화를 나타낸 그래프이다. 10% Cl₂/90% Ar 가스만으로 식각한 시편 (b)의 표면에서 검출된 피이크는 식각하지 않은 백금 박막에서 검출된 피이크 (a)와 비슷하지만, O₂ 가스의 첨가량이 증가할수록 O 1s의 피이크는 낮은 결합 에너지 준위로 이동함을 관찰할 수 있다. 이는 약 530eV에 해당하는 Pt-O 결합이 증가함에 기인함을 추정할 수 있다.

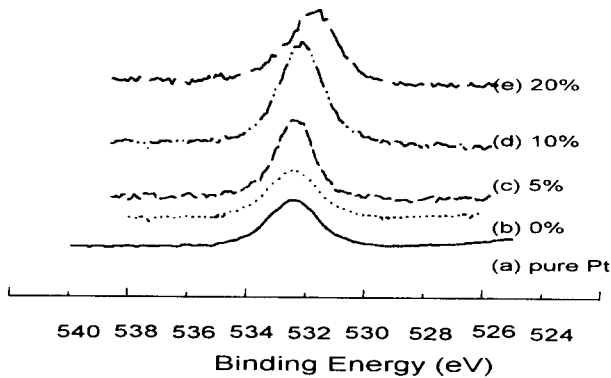


그림 4 산소 가스 첨가량의 변화에 의한 O 1s 피이크의 XPS narrow 스캔
 Fig. 4 The spectra of O 1s narrow scan by XPS surface analysis at various ratio of additive O₂ gas.

그림 5는 O₂ 가스 첨가량을 변화하면서 식각한 시료 표면의 Pt 4f 피이크의 XPS narrow scan 스펙트럼이다. 식각하지 않은 백금 박막에서 검출된 피이크 (a)는 71eV 및 74.4eV의 결합 에너지를 갖는 전형적인 Pt 4f의 피이크를 나타낸다. 10% Cl₂/90% Ar 가스 혼합비로 식각한 백금 박막의 표면에서 검출된 피이크 (b)는 (a)에 비해 높은 결합

에너지 준위로 이동하였음을 볼 수 있다. 이는 Pt-Cl 결합에 의한 영향임을 확인한 바 있다.^[3] O₂ 가스의 첨가에 따라 피이크는 다시 낮은 에너지 준위로 이동하는데 이는 O₂ 가스 첨가에 따라 Pt-Cl 결합이 감소하기 때문으로 그림 4의 결과와 일치한다.

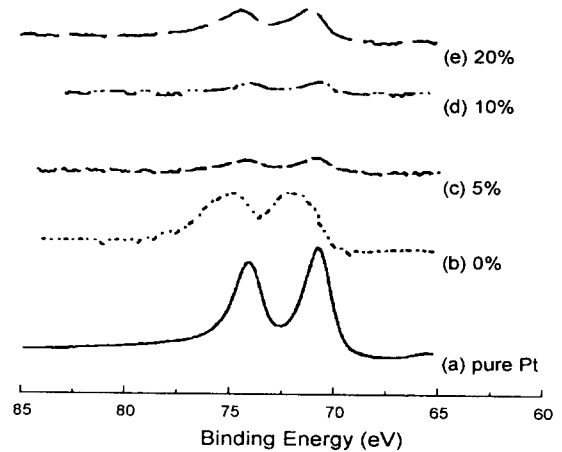


그림 5 산소 가스 첨가량의 변화에 의한 Pt 4f 피이크의 XPS narrow 스캔
 Fig. 5 The spectra of Pt 4f narrow scan by XPS surface analysis at various ratio of additive O₂ gas.

O₂ 가스 첨가에 의해서 식각 잔류물이 제거되는 현상을 검증하기 위해서 투과 전자 현미경을 이용하여 단면 사진을 관찰하였다. 그림 6은 10% Cl₂/90% Ar 가스 혼합비에 5%의 O₂ 가스를 첨가하였을 때의 투과 전자 현미경 명시야상 (BF : bright field image)이다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 백금 박막의 표면에는 O₂ 가스를 첨가하지 않았을 때에 관찰되었던 식각 잔류물^[5]이 잔존하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 XPS 분석 결과와 완전히 일치한다.



그림 6 산소 가스를 5% 첨가하였을 때의 TEM 명시야상
 Fig. 6 The TEM bright field image of Pt films etched by 5% additive O₂ under 10% Cl₂/90% Ar.

그림 7은 10% Cl₂/90% Ar 가스 혼합비에 O₂ 가스를 5% 첨가한 플라즈마를 이용해서 식각한 시편의 SEM 사진이다. 그림 7을 보면 50nm 두께의 산화막이 백금 박막 위에 남아 있음을 확인할 수 있는데, 이는 산화막에 대한 선택비가 증가하였음을 나타낸다. 그리고, 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.

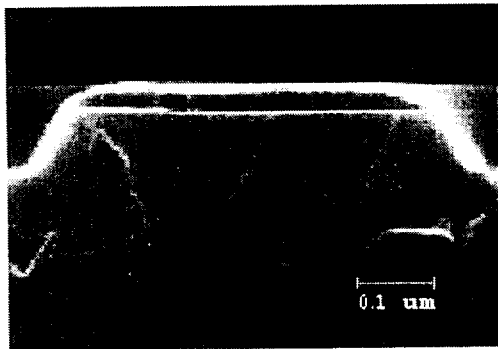


그림 7 10% Cl₂/90% Ar 가스 혼합비에 산소 가스를 5% 첨가하였을 때의 SEM 사진
 Fig. 7 The cross sectional SEM photographs of Pt films etched by 5% additive O₂ under 10% Cl₂/90% Ar.

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 감소없이 선택비를 향상시킬 수 있었다. 또한 SEM 사진을 통해서 O₂ 가

를 첨가함에 따라 Pt-Cl 화합물 형태인 식각 잔류물의 재증착에 의한 펜스 현상이 제거됨과 동시에 식각 경사도 역시 향상 되었음을 확인 하였다.

감사의 글

본 논문은 중앙대학교 연구기자재 구입 지원 프로그램의 도움을 받아 수행한 결과임.

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] Won Jong Yoo, Jin Hwan Hahm, Chan Ouk Jung, Young Bum Koh and Moon Yong Lee, "Control of Etch Slope during Etching of Pt in Ar/Cl₂/O₂ Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, p. 2501, 1996.
- [3] K. H. Kwon, C. I. Kim, S. J. Yun and G. Y. Yeom. "The Etching Properties of Pt Thin Films by Inductively Coupled Plasma", J. Vac. Sci. Technol. A 16(5), pp. 2772-2776, 1998.
- [4] C.-I. Kim, N.-H. Kim, E.-G. Chang, K.-H. Kwon, G.-Y. Yeom and Y.-J. Seo, "Etching of Platinum Thin Films by High Density Ar/Cl₂/HBr Plasma," Proceeding of MRS 98 Spring Meeting, Vol.514, pp.357-362, 1998.
- [5] 김남훈, 김창일, 권광호, 장의구, 이우선, "백금 박막의 식각시 O₂ 가스 첨가에 의한 식각 잔류물 억제에 관한 연구", 제 6회 반도체학술대회 논문집, 1999.

저 자 소 개



김 남 훈 (金南勳)
 1974년 5월 17일 생. 1997년 중앙대 전기공학과 졸업. 1999년 중앙대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년~현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : 02-820-5288, Fax : 02-825-8752
 E-mail : pinfl@ms.cau.ac.kr



김 창 일 (金昌日)
 1960년 7월 13일생. 1984년 2월 중앙대학교 전기공학과 졸업. 1986년 2월 중앙대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1993년 11월-1995년 2월 한국전자통신연구원 반도체연구단 Post-Doc. 1995년 3월-1997년 8월 안양대학교 전기공학과 조교수. 1997년 9월-현재 중앙대학교 전자전기공학부 조교수.

Tel : 02-820-5334, Fax : 02-812-9651
 E-mail : cikim@cau.ac.kr

권 광 호 (權 光 虎)

1959년 6월18일생. 1985년 2월 고려대학교 전기공학과 졸업.
1987년 2월 고려대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년
2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1987년 3월-1995년
2월 한국전자통신연구소 반도체연구단 선임연구원. 1995년
3월- 현재 한서대학교 전자공학과 조교수.

Tel : 0455-60-1414, Fax : 0455-60-1414

E-mail : khkwon@gaya.hanseo.ac.kr



장 의 구 (張 宜 久)

1943년 3월 9일생. 1972년 2월 중앙대학
교 전기공학과 졸업. 1975년 2월 중앙대
대학원 전기공학과 졸업(석사). 1983년 2
월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박).
1987년 1월-1988년 1월 Arizona 주립대

학 연구교수. 현재 중앙대학교 전기공학과 교수.

Tel : 02-820-5288, Fax : 02-825-8752

E-mail : changeg@cau.ac.kr