Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 8, No. 4(1), November 1999, pp. 476~481

극저온 자화 유도 결합 플라즈마를 이용한 Platinum 식각에 관한 연구

김진성 · 김정훈 · 김윤택 · 황기웅 · 주정훈* · 김진웅**

서울대학교 공과대학 전기공학부, *군산대학교 공과대학 재료공학과,
**현대전자산업주식회사
(1999년 1월 19일 접수)

A study on platinum dry etching using a cryogenic magnetized inductively coupled plasma

J. S. Kim, J. H. Kim, Y. T. Kim, K. W. Whang, J. H. Joo,* and J. W. Kim**

School of Electrical Engineering, Seoul National University
**Departmet of Materials Science and Engineering, Kunsan National University*
***HyunDai Electronics Industries Co.*
(Received January 19, 1999)

요 약 – 극저온 자화 유도 결합 플라즈마 장치에서 Platinum 건식 식각의 특성을 연구하였다. Platinum 식각에서는 스퍼터링되어 방출된 Pt가 PR과 함께 형상 식각된 Pt의 측면에 재증착(redeposition)되는 문제점이 있다. 본 실험에서는 이러한 재증착으로 형성된 fence의 제거와 나아가 새로운 Pt 식각 기술의 제안을 목적으로 극저온 자화 유도 결합 플라즈마 발생 장치의 여러 변수를 변화시키며 Pt의 식각 특성을 조사하였다. 실험 변수로는 RF 전력, 압력, 바이어스 전압, 기판 온도, 가스 혼합 비율로 하였으며 주된 관찰 대상은 fence의 형성과 그 모양이었다. 실험 결과 바이어스 전력이 높아질수록 fence의 높이가 현저히 낮아졌으나 fence를 완전히 제거하지는 못하였다. 기판 온도가 −190°C인 극저온에서는 상온에서의 결과보다 fence의 높이가 20% 낮은 결과를 얻었으나 이는 극저온에서의 PR 식각 속도가 상온에서의 경우보다 큰 것에 그 원인이 있는 것으로 보인다. 가스의 혼합 변수에서는 Ar과 SF_6의 혼합 비율을 변화시켰으며 Ar/SF_6 플라즈마를 이용한 식각에서는 SF_6의 비율이 전체 유입 가스의 14% 이상인 조건에서 fence가 제거되며 화학 반응이 참여한 식각 특성과 유사한 경향을 가짐을 확인하였다.

Abstract – Characteristics of platinum dry etching were investigated in a cryogenic magnetized inductively coupled plasma (MICP). The problem with platinum etching is the redeposition of sputtered platinum on the sidewall. Because of the redeposits on the sidewall, the etching of patterned platinum structure produces feature sizes that exceed the original dimension of the PR size and the etch profile has needle-like shape [1]. The main object of this study was to investigate a new process technology for fence-free Pt etching. As bias voltage increased, the height of fence was reduced. In cryogenic etching, the height of fence was reduced to 20% at −190°C compared with that of room temperature, however the etch profile was not still fence-free. In Ar/SF_6 Plasma, fence-free Pt etching was possible. As the ratio of SF_6 gas flow is more than 14% of total gas flow, the etch profile had no fence. Chemical reaction seemed to take place in the etch process.

1. 서 론

고밀도 집적회로의 발달에 따라 capacitor의 면적효율을 향상시키는 것이 매우 중요해졌다. 이러한 원인으로 고유전율 물질인 PZT, BST와 같은 물질을 capacitor의 유전체로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있으며 그 전극 물질로 사용되는 Pt의 식각에 관한 연구도 활발히 진행중이다. 그러나 Pt는 화학적으로 안정된 물질이므로 화학적 식각이 어렵고 주된 반응은 스퍼터링에 의존한다. 따라서 식각 후 방출되는 Pt가 제거되지 않고 PR과

식각된 Pt의 측면에 재증착되어 fence를 형성하는 문제점이 있다[1]. 이를 제거하기 위하여 Cl_2 플라즈마를 이용한 식각이 연구되고 있으나 아직 Pt에 대한 만족할만한 식각 방법이 제안되고 있지 않다[1-3]. 본 실험에서는 아직 완성되지 않은 Pt 식각에 있어서 현재까지 연구되지 않은 새로운 fence-free Pt 식각 방법을 제안하기 위하여 극저온 자화 유도 결합 플라즈마 발생 장치의 여러 조건을 변화시키며 Pt 식각 특성에 관하여 연구하였다. Pt 식각에 있어서는 식각 부산물, 스퍼터링된 Pt의 방출 각도 분포, PR의 두께와 형상, Pt층의 두께, pattern 간격 등 여러 가지 요인이 식각 형상에 영향을 준다[1]. 공정 변수 중 특히 관심을 가진 것은 바이어스 전압, 기판 온도 그리고 가스 혼합이었다. 기판으로 입사하는 입자의 에너지가 클수록 스퍼터링 되어 방출되는 Pt의 각분포가 over-cosine에 가깝게 된다. 따라서 바이어스 전압을 증가시키면 Pt의 방출각 분포가 over-cosine에 가깝게 될 수 있고 PR의 측면에 재증착될 확률이 감소할 것을 예상하였다. 극저온 식각 실험에서는 현재까지 매우 낮은 것으로 알려진 PR에 대한 Pt의 선택도를 개선하여[4] fence 제거에 유리한 얇은 PR을 사용할 수 있는 가능성을 확인하는 것이 그 목적이었다. 혼합 가스는 Ar과 SF_6를 혼합하였는데 SF_6를 사용한 것은 Pt가 PtFx, PtS등의 화합물을 형성한다고 알려져 있기 때문에[6-8], Ar 스퍼터링에 의한 물리적 식각 이외에 SF_6에 의한 화학적 식각이 Pt 식각 과정에 참여하여 식각 부산물에 영향을 미치고 궁극적으로 fence-free 식각이 가능한지를 확인하는 것에 그 목적이 있었다.

2. 실험 장치

그림 1은 본 연구에서 사용된 자화 유도 결합 플라즈마(MICP) 발생 장비의 개략도이다. MICP는 종전의 유도 결합 플라즈마(ICP)에 축방향으로 약자장(수Gauss)을 가한 것으로 전력전달 효율이 좋고 임피던스 매칭이 용이하며 저압에서 동작이 가능한 장점을 가지고 있다[5]. 석영창으로 분리된 반응실 상부 위에 4턴 코일이 위치하며, 이에 13.56 MHz의 RF가 인가되어 플라즈마를 발생시킨다. 기판과 수직한 방향으로 10 Gauss의 약자장을 인가하였으며 기판에는 13.56 MHz의 RF 전원을 연결하여 기판 바이어스를 조절하였다. 기판(substrate)은 극저온 냉각을 위해 액체 질소를 흘리게 되어 있으며 -190°C까지 냉각이 가능했다. 기판의 온도는 fluoro-

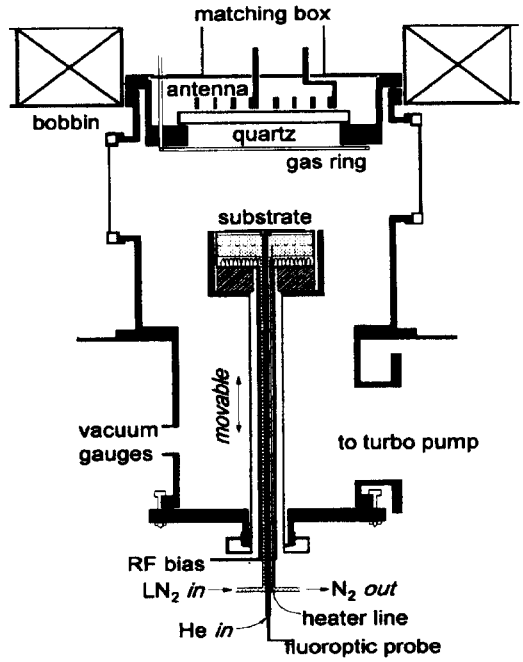


그림 1. 장비 개략도.

optic thermometer로 측정하였고 optical fiber가 wafer의 후면에 접촉하도록 하였다. 압력은 터보 분자 펌프를 이용하여 조절하였고 가스는 쿼츠창 아래 부분에 위치한 링을 통해 유입되도록 하였으며, 기저압력(base pressure)은 ~10^{-6}Torr로 하였다.

실험에 사용된 시편은 2000 Å의 Pt층을 사용하였다[9]. 식각에 사용된 pattern 간격은 0.2 μm이었으며, Pt의 식각 속도는 식각 후 단차를 α-step으로 측정하였고 PR의 식각 속도는 nano-spec으로 측정하였다. 본 실험의 목적이 fence-free인 형상 식각 결과를 얻는 것이므로 형상 식각에 중점을 두었다. 형상 식각 결과는 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 토의

그림 2는 RF 전력 500 W, 공정 압력 3 mTorr에서 기판에 가하는 바이어스 전압에 따른 Pt의 식각 속도와 fence의 높이를 보여주는 그림이다. 바이어스 전압이 증가할수록 Pt의 식각 속도가 증가하며 fence의 높이가 낮아지는 것을 알 수 있다. 바이어스 전압은 기판으로 입사하는 입자를 기판 방향으로 가속시키는 역할을 하며 바이어스 전압이 클수록 입사하는 입자의 에너지가 크

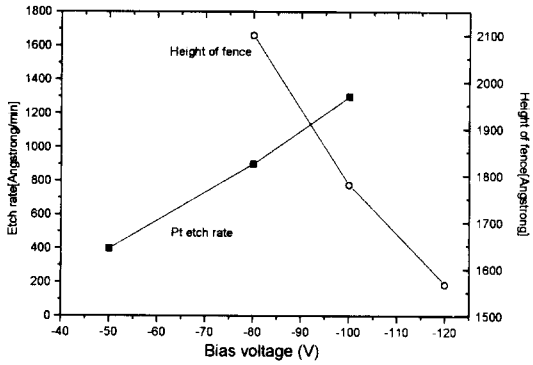


그림 2. 바이어스 전압에 따른 Pt의 식각 속도 및 fence의 높이 변화 (공정 조건 : Ar 50 sccm, RF power 500 W, pressure 5 mTorr).

게 되어 식각 속도가 증가하는 것이다. 그리고, 스퍼터링의 경우 입사 각도가 같을 때 기판으로 입사하는 입자의 에너지가 클수록 스퍼터링되는 방출각도가 over-cosine에 가깝게 된다고 알려져 있다. 따라서 Pt의 식각에 있어서 방출되는 Pt의 각도가 over-cosine에 가깝게 되어 PR의 측면에 재증착될 확률이 감소하며, 이러한 이유로 fence의 높이가 낮아졌다고 사료된다.

그림 3은 -300 V 바이어스의 경우의 형상 단면도로 fence의 높이가 ~900 Å 정도로 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 -400 V인 경우에는 PR과의 선택비 문제로 인하여 patterning이 어려웠다.

그림 4는 입력 전력 500 W, 바이어스 전압 -100 V에서 압력에 따른 Pt의 식각 속도 및 fence의 높이를 나타낸 그림이다. 압력이 증가할수록 Pt의 식각 속도가 감소

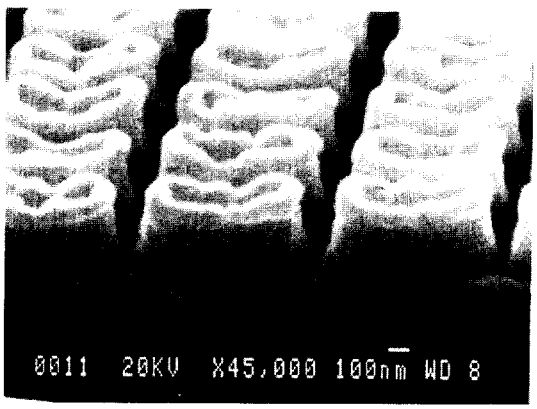


그림 3. 식각 단면도(공정 조건 : Ar 30 sccm, RF power 300 W, pressure 3 mTorr, bias -300 V).

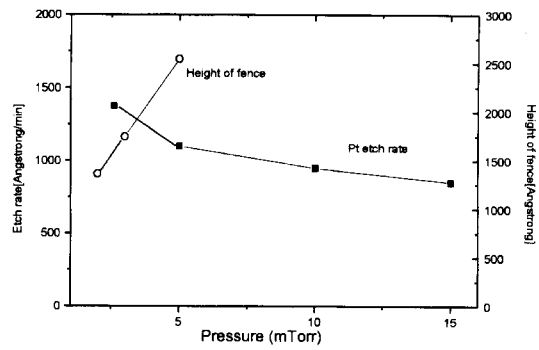


그림 4. 압력에 따른 Pt의 식각 속도 및 fence의 높이 변화 (공정 조건 : Ar 30 ccm, RF power 500 W, bias -100 V).

하고 fence의 높이는 높아지는 것을 볼 수 있다. 압력이 증가하면 반응실내의 평균 자유 행로(mean free path)가 감소하게 되고 입자간의 충돌이 잦아져 입자는 충돌로 에너지를 잃게 된다. 기판으로 입사하는 입자는 바이어스 전압에 의하여 가속이 되는데 충분한 가속 거리를 얻지 못하고 충돌로 인하여 기판에 수직 방향의 에너지를 잃게 되어 Pt 식각 속도가 감소하는 것이다. 또한 스퍼터링된 Pt 입자도 기판에서 탈착되어 bulk plasma 영역으로 이동하면서 일어나는 충돌의 횟수 증가로 인해 fence의 형성이 더욱 촉진되기 때문에 fence의 높이가 높아진 것으로 사료된다.

그림 5는 입력 전력 500 W, 바이어스 전압 -100 V, 공정 압력 5 mTorr에서의 기판 온도에 따른 Pt의 식각 속도 및 fence의 높이 변화를 보여주고 있다. Pt의 식각 속도는 기판 온도에 크게 영향을 받지 않았고 거의 일정하였다. 그러나 fence의 높이는 기판 온도가 낮아질수록 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 극저온(-190°C)에서 식각

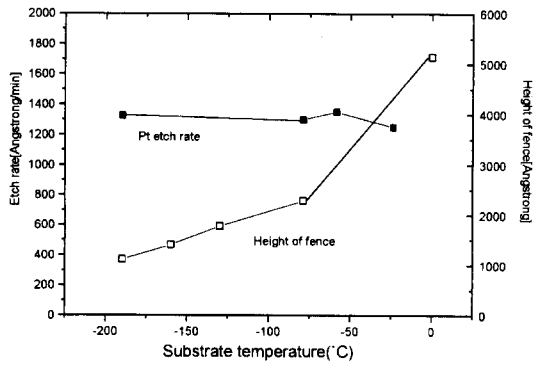


그림 5. 온도에 따른 Pt의 식각 속도 및 fence의 높이 변화 (공정 조건 : Ar 50 sccm, RF power 500 W, bias -100 V, pressure 5 mTorr).

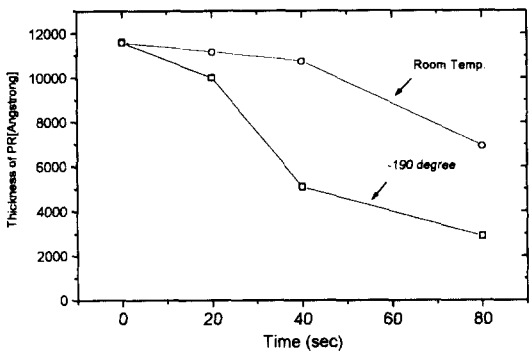


그림 6. PR의 시간에 따른 식각(공정 조건 : Ar 50 sccm, RF power 500 W, bias −100 V, pressure 5 mTorr).

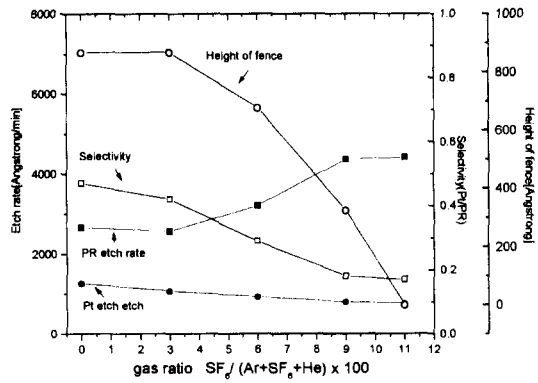


그림 7. Ar : SF_6의 혼합 비율에 따른 Pt의 식각 특성 변화 (공정 조건 : RF power 500 W, bias −120 V, pressure 5 mTorr, Ar + SF_6 = 30 sccm).

한 fence의 높이는 상온에서 식각한 결과의 fence의 높이의 20%정도로 낮았다. 그림 6은 −190°C와 상온에서 PR의 시간에 따른 식각 정도를 나타낸 그래프이다. 극저온의 경우 상온보다 초기에 크게 식각되는 것을 볼 수 있었으며, 극저온에서 fence의 높이가 낮아진 것은 PR이 초기에 식각이 많이 되고 그 결과 얇은 PR을 사용한 것과 같은 효과이기 때문으로 생각된다.

이상의 Ar 가스만을 사용하고 다른 여러 변수를 변화시켜 fence가 없는 Pt 식각 실험 조건을 얻고자 하였으나, 물리적 식각 메카니즘만으로는 그 목적을 달성할 수 없었다. 따라서 물리적 식각에 약간의 화학적 식각 메카니즘을 가미하기 위하여 SF_6 가스를 소량 첨가하여 그 결과를 살펴보았다.

그림 7은 입력 전력 500 W, 바이어스 전압 −120 V, 공정 압력 5 mTorr에서 Ar : SF_6의 혼합 비율을 조절하며 발생시킨 플라즈마를 이용한 Pt의 식각 특성 그래프이다. SF_6의 비율이 증가할수록 Pt의 식각 속도가 감소하고 PR의 식각 속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 전기음성도가 큰 SF_6에 의하여 플라즈마 밀도가 감소하게 되고 그 결과 Pt의 식각 속도가 감소하는 것으로 생각된다. 또한 SF_6에서 발생된 F에 의하여 PR이 화학적으로 식각되어 PR의 식각 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 SF_6의 혼합 비율이 증가할수록 PR에 대한 Pt의 식각 속도는 감소하여 9%의 SF6가 첨가된 경우 선택비가 0.2인 것으로 나타났다. 한편 fence의 높이 또한 SF_6의 비율에 따라 감소하였으며, 10%이상일 경우 fence가 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Pt가 SF_6에 의해 화학 반응을 통하여 Pt보다 쉽게 식각되는 다른 식각 부산물을 형성한 후 PR 측면에 재증착되는 동시에 식각 반응이 일어나서 fence가 형성이 안 된 것으로 생각된다. 그림 8은 fence free 식각의 결과를 SEM으로 관찰한 것이다. 그러나 식각 단면 기울기(etch slope)가 48°로 낮아졌는데 이러한 문제점은 현재 많이 연구되고 있는 Cl_2 플라즈마를 이용한 Pt 식각의 결과와 유사한 특성이다. 또한 PR과의 낮은 선택도도 역시 문제이다.

그림 9는 Ar : SF_6의 비율을 26:4로 고정하고 입력 전력을 변화시키며 관찰한 식각 특성 그래프이다. 입력 전력이 증가할수록 PR에 비해 물리적 식각 반응 메카니즘이 중요한 역할을 하는 Pt의 식각 속도 증가가 PR의 식각 속도 증가율보다 커서 선택도가 개선되었다. 즉 선택도의 증가는 식각되는 Pt에 대한 PR의 높이의 증가를 초래하여서 fence의 높이도 입력 전력이 증가함에 따라

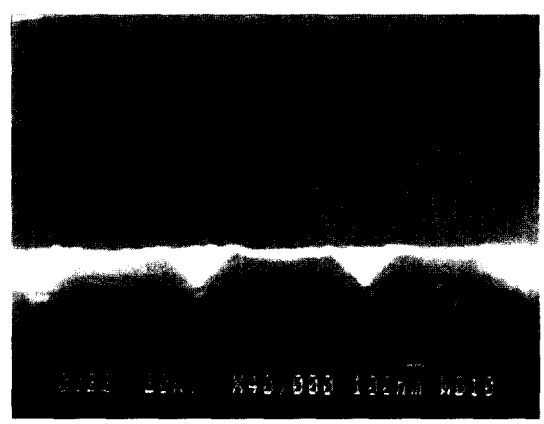


그림 8. Ar/SF_6 플라즈마를 이용한 fence free Pt 식각 단면도 (공정 조건 : Ar 25, SF_6 5 sccm RF power 500 W, bias −120 V, pressure 5 mTorr).

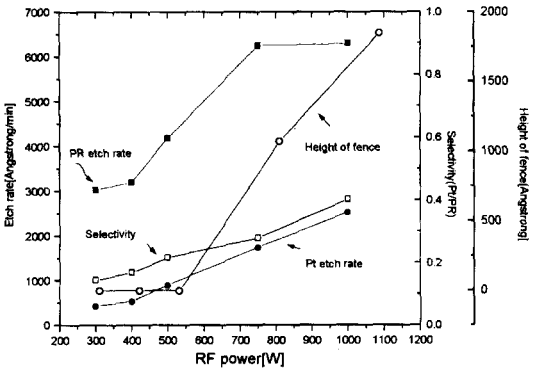


그림 9. RF 전력에 따른 Pt의 식각 특성 변화(공정 조건: Ar 26 sccm, SF_6 4 sccm, bias −120 V, pressure 3.2 mTorr).

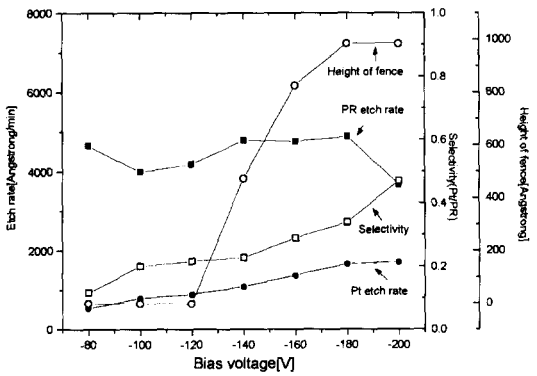
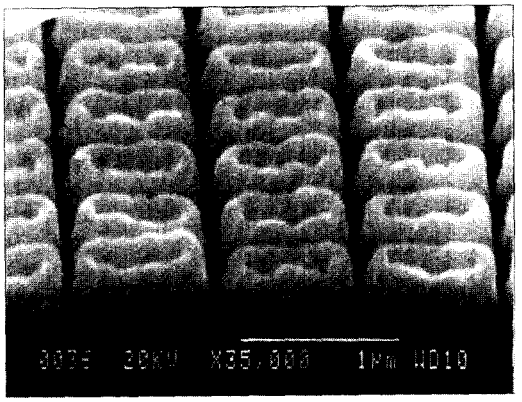


그림 10. 바이어스 전압에 따른 Pt의 식각 특성 변화(공정 조건 : Ar 26 sccm, SF_6 4 sccm, RF power 500 W, pressure 3.2 mTorr).

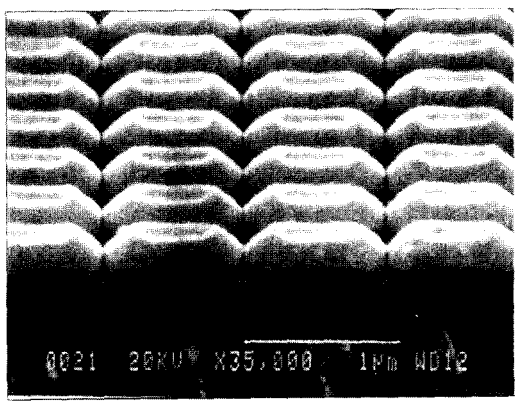
높아졌다.

그림 10은 Ar : SF_6의 비율이 26 : 4인 경우의 바이어스 전압에 따른 식각 특성을 나타낸 그림이다. 바이어스 전압이 증가할수록 Pt의 식각 속도가 증가하였으나 PR의 식각 속도는 큰 변화가 없었으며, 그 결과 바이어스 전압이 증가할수록 선택도가 개선되었다. 또한 선택도 개선으로 인하여 바이어스 전압이 증가할수록 fence의 높이가 높아지는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 SF_6가 첨가되지 않은 경우(그림 2)와 다른 경향을 보이는데, 이는 SF_6가 첨가됨에 따라 PR의 식각 메카니즘이 화학적 반응으로 바뀌면서, SF_6가 없을 때보다 상대적으로 바이어스에 대해서 PR의 식각 속도가 영향을 적게 받기 때문으로 사료된다.

이러한 실험의 결과로 fence free 식각이 가능한 Ar : SF_6의 비율은 조건에 따라 다르게 결정되며 특정한 혼합 가스의 비율 조건을 경계로 형상 식각 결과가 급격하



(a)



(b)

그림 11. Pt 형상 식각 (a) 공정 조건 : Ar 30 sccm, RF power 500 W, bias −120 V, pressure 3 mTorr. (b)공정 조건 : Ar 25 sccm, SF_6 5 sccm, RF power 500 W, bias −180 V, pressure 5 mTorr.

게 변화하는 것을 알 수 있었다. 즉, SF_6/(Ar+SF_6)의 비율이 6~10%을 경계로 Ar이 많은 경우에는 fence가 형성되고 etch slope이 80° 이상이었으며 SF_6가 많은 경우에는 fence가 낮아져 fence free 식각이 되고 etch slope이 40~50°로 낮아졌다. 그리고 Pt/PR의 선택도와 fence free 식각은 서로 trade-off 관계임을 발견하였다.

여기서 Ar/SF_6 플라즈마를 이용한 fence-free 식각이 빠른 PR의 erosion에 기인한 것이라고 생각할 수도 있겠으나 chemical reaction에 의한 결과라고 생각할 수 있는 근거가 있다. 그림 11(a)은 Ar 플라즈마만으로 식각을 한 결과이다. 이 조건에서 PR의 식각속도는 8000 Å이고 식각 형상에서 fence의 높이는 1100 Å이다. 한편 그림 11(b)은 Ar/SF_6 플라즈마로 fence free 식각을 수행한 결과인데 PR 식각속도는 4900 Å이고 fence는 없었

다. 그림 11(a)와 (b)는 공정 조건이 다소 차이가 있으나, 다음과 같은 생각을 할 수 있다. 그림 11(a)의 경우가 그림 11(b)의 경우보다 PR 식각이 더 빨리 진행되었으므로, fence의 높이가 단지 PR의 높이에만 영향을 받았다면 전자의 경우가 fence의 높이가 더 낮아야했다. 그러나 결과는 반대였고 이로써 유추해본다면 Ar/SF_6 플라즈마를 이용한 Pt 식각 과정에서 식각된 Pt가 화학 반응에 의하여 Pt보다 약한 물질로 재증착이 되어 Pt보다 더 빠르게 식각이 진행되었으며 그 결과 fence가 제거되었다고 볼 수 있다.

Fence-free 식각과 Pt/PR 선택도와의 trade off 관계는 SF_6에 의한 화학적 반응의 역할이 Pt에 미치는 만큼 PR에도 미치기 때문이라고 생각된다. 즉, Pt의 화학적 식각에 영향을 미치는 SF_6 모가스로부터 생성된 종이 PR의 화학적 식각에 동시에 영향을 미치기 때문에 Pt/PR 선택도와 fence-free 구조간에는 trade-off의 관계가 있다고 생각되며 따라서 Pt/PR의 낮은 식각 선택도 문제는 마스크(mask) 물질을 교체함으로써 해결될 수 있다고 생각된다 [3].

4. 결 론

Ar 플라즈마를 이용한 Pt 식각에서 기판에 가하는 바이어스 전압이 증가할수록 fence의 높이가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 스퍼터링된 Pt의 방출각이 over-cosine에 가깝게 되어 재증착 확률이 줄어든 것이 그 원인으로 생각되나 PR과의 선택도 문제 때문에 완전한 fence free 식각은 확인할 수 없었다. 극저온 Platinum 식각 특성을 연구한 결과 낮은 온도에서 fence의 높이가 상온의 경우보다 20%로 낮아지는 경향을 관찰할 수 있었지만 그 원인은 빠른 PR 식각에 의한 것으로 현재까지의 결과로는 순수한 물리적 식각에 의해서 fence-free 구조를 얻는 것은 어려운 것으로 생각된다.

Ar/SF_6 혼합 가스를 이용한 플라즈마에서의 Pt 식각 특성 연구에서는 현재까지 알려지지 않은 새로운 화학 반응에 의한 fence-free 식각 방법을 제안할 수 있었다. SF_6의 비율이 증가할수록 fence가 낮아져 그 비율이 14% 이상인 조건에서 fence를 제거할 수 있었다.

본 연구는 차세대 반도체 기반기술 사업의 일환으로 현대전자의 지원을 받아 진행되었다.

참고문헌

[1] K. R. Milkove and C. X. Wang, J. Vac. Sci. Technol. **A15**, 596 (1997).
[2] K. Nishikawa, Y. Kusumi, T. Oomori, M. Hanazaki, and K. Namba, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 6102 (1993).
[3] W. J. Yoo, J. H. Hanm, H. W. Kim, C. O. Jung, Y. B. Koh, and M. Y. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 2501 (1996).
[4] 이석현, 서울대학교 공학박사 학위 논문.
[5] 이호준, 서울대학교 공학박사 학위 논문.
[6] A. A. Bondarenko, M. V. Korobov, V. N. Mitkin, and L. N. Sidorov, J. Chem. Thermodynamics, **20**, 299 (1988).
[7] J. Slivnik, B. Zemva and B. Druzina, J. Fluorine. Chem. **15**, 351 (1980).
[8] M. V. Korobov, A. A. Bondarenko, L. N. Sidorov, and V. V. Nikulin, High Temperature Science, **16**, 411 (1983).
[9] 시편은 현대 전자에서 제작, 공급되었음.