

ICP를 이용한 Ar/HBr/Cl₂ 가스에서 백금 박막의 식각 연구

김남훈, 김창일, 권광호*, 장의구
중앙대학교 전기공학과, 한서대학교 전자공학과*

A Study on Etching of Platinum Thin Film in ICP Using Ar/HBr/Cl₂ Gases

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

Dept. of Electrical Engineering, Chung-Ang Univ., Dept. of Electronic Engineering, Han-Seo Univ.*

Abstract - Platinum thin films which hardly form volatile compounds with any reactive gas at normal process temperature was etched in Inductively Coupled Plasma(ICP) using Ar/HBr/Cl₂ gases. It is observed that the etch rate of platinum is reduced as increasing of HBr/Cl₂ gas mixing ratio when Ar gas ratio is fixed. However, we obtain good etching profile of platinum films without unwanted residues in 90% Ar/5% HBr/5% Cl₂ gas mixing ratio.

1. 서 론

메모리 소자가 giga bit급 이상으로 고집적화 되어지면서 DRAM(Dynamic Random Access Memory)은 높은 정전용량을 갖는 capacitor를 필요로 하게되었다. 이를 위하여 기존에는 유전체막의 두께를 줄이거나 구조적으로 면적을 증가시키는 방법이 사용되어져 왔으나, 그 한계에 도달하게 되어 최근에는 유전상수가 크고 신뢰성이 높은 새로운 물질들에 관심이 집중되어지고 있다. 이러한 재료로는 페로브스카이트(perovskite)구조를 갖는 PZT, BST, STO, PLZT 등과 같은 강유전체 물질들이 제안되었다.^[1,2]

일반적으로 강유전체 물질들은 capacitor의 하부전극 위에 sol-gel법^[3] 등을 이용하여 고온의 산소 분위기에서 증착되어지기 때문에 전극 물질은 결정성이 우수하고 표면이 산화되지 않는 특성을 갖아야 한다. 이러한 특성을 갖는 대체 전극 물질로 백금(Platinum)이 대두되고 있다.

하지만, 백금은 어떠한 식각 가스라도 쉽게 휘발성 물질을 만들지 않는 단점이 있기 때문에 플라즈마(plasma) 식각 시에 어려움이 있다.^[4] 일반적으로 백금 박막의 식각 메커니즘(mechanism)은 주로 Ar 이온과 같은 energetic species에 의한 스퍼터링(sputtering)효과에 의해서 이루어진다고 알려져 있지만, Cl₂ 가스를 약간(10%) 첨가한 경우에 백금 박막의 식각 속도(etch rate)가 Cl₂의 화학적 효과에 의해서 증가한 것을 확인하였다.^[5]

본 연구에서는 고밀도 플라즈마인 Inductively Coupled Plasma(ICP) 식각 장비를 사용하여 금속의 식각에 많이 이용되는 Ar/HBr/Cl₂ 가스에서 백금 박막의 식각 특성을 조사하였다. 이를 위하여 플라즈마 내에 형성되는 radical의 변화를 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 측정하였고, 이온 밀도의 척도로서 이온 전류 밀도를 Single Langmuir Probe로 측정하였으며, 그 화학적 식각 메커니즘은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 연구하였다.

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(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 증착시킨 후 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 백금 타겟(target)을 사용하여 200~300 nm 두께의 백금 박막을 스퍼터링(sputtering)하여 시료를 제작하였다.

가스의 혼합비는 Ar 가스의 분압을 90%로 고정시킨 뒤 나머지 10%내에서 HBr/Cl₂ 가스의 분압을 변화시켰다. 이는 앞선 논문의 90% Ar/10% Cl₂의 조건에서 백금 박막의 최고 식각 속도를 보인 것에 기인한다. 이때 가스 혼합비의 변화에 따른 실험에서 DC bias는 -125 volts 및 ICP source power는 600 watts로 고정하였다.

플라즈마 내에 형성되는 radical의 밀도 변화는 시료의 표면에서 일어나는 화학 반응을 결정하는 중요한 인자이다. 따라서 OES를 이용하여, 식각 가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 radical의 변화를 조사하였다. Ar/HBr/Cl₂ 가스를 사용하여 플라즈마 내에서 형성되는 radical을 조사하였으며, Ar, Br, Cl radical은 각각 715.2nm, 470.3nm, 747.4nm에서 측정하였다.

백금 박막의 식각에 미치는 ion bombardment effects를 조사하기 위하여 이온 전류 밀도를 측정하였다. 이온 전류 밀도의 측정을 위하여, Single 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) 방사선(radiation)을 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 90°에서 수행되었다.

또한 식각 프로파일(etch profile)은 전자주사현미경(SEM : Scanning Electron Microscopy)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

HBr/Cl₂ 가스 플라즈마를 이용한 백금 박막의 식각 메커니즘을 이해하기 위해서, HBr/Cl₂ 가스 혼합비에 따른 백금 박막의 식각 속도를 조사하였다. 그림 1은 Ar 가스의 분압을 90%로 고정시킨 후 HBr 가스의 혼합비에 따른 백금과 산화막의 식각 속도 및 선택도(selectivity)의 변화를 나타낸 것이다. 그림 1에서 HBr 가스의 증가에 따라 백금 박막의 식각 속도는 대체적으로 감소함을 볼 수 있다. 산화막의 식각 속도도

다소 감소하는 경향을 보이지만 백금 박막과의 선택도는 전반적으로 1.5 이상의 양호한 결과를 얻었다. 이러한 식각 속도 변화의 원인을 조사하기 위해서 OES로 식각 가스의 유량 변화에 따른 플라즈마 특성의 변화를 조사하였다.

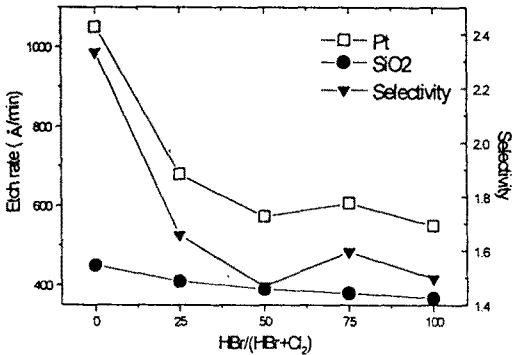


그림 1. HBr/(HBr+Cl₂) 가스 혼합비에 따른 백금과 산화막의 식각 속도 및 선택도

그림 2는 OES를 이용하여, 플라즈마 내에 형성되는 radical의 변화를 식각 가스의 변화에 따라 나타낸 것이다. Br 및 Cl species density는 각각 100%인 경우를 1로 하여 상대적인 값을 나타내었다. 그림을 보면 HBr 가스의 혼합비가 증가할수록 Br species density는 증가하며, Cl species density는 감소함을 보인다. 이러한 변화는 플라즈마 내에 존재하는 HBr 가스 분압이 증가하여 나타난 결과로 해석된다.

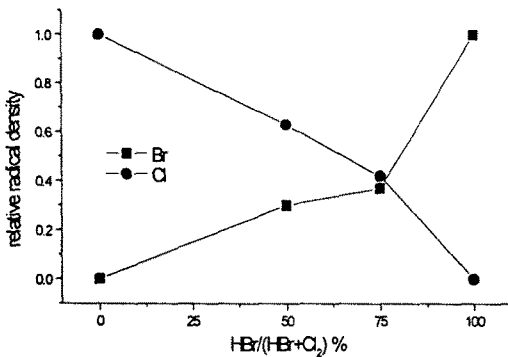


그림 2. HBr/(HBr+Cl₂) 가스 혼합비에 따른 Reactive Species의 밀도 변화

백금 박막의 식각에 미치는 ion bombardment 효과를 조사하기 위해 이온 전류 밀도를 측정하였다. 그림 3은 Ar 가스의 분압이 각각 90%, 50%일 때 HBr 가스 혼합비의 변화에 따른 이온 전류 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 그림을 보면 HBr 혼합비가 증가함에 따라서 이온 전류 밀도는 서서히 감소하였다. Cl₂ 가초 100%인 경우와 HBr 가스 100%인 경우를 비교해 봄으로써 Cl₂ 가스가 HBr 가스보다 더 이온화가 용이함을 알 수 있다. 그림 3의 결과는 그림 1에서 HBr 혼합비가 증가할수록 백금 박막과 산화막의 식각 속도가 감소한 이유를 설명해 준다. 즉, HBr 가스의 혼합비가 증가함에 따

라 플라즈마 내에 형성되는 이온의 농도가 상대적으로 감소하여 이로 인한 sputtering 효과의 감소에 기인함을 알 수 있다.

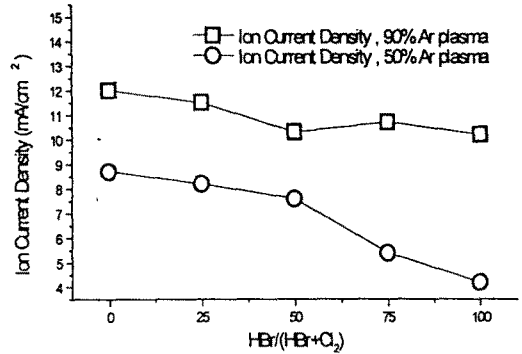


그림 3. HBr/(HBr+Cl₂) 가스 혼합비에 따른 이온 전류 밀도 변화

백금 박막의 식각 후 표면 조성을 알아보기 위해서 XPS 분석을 수행했다. 그림 4는 가스 혼합비를 달리해서 식각한 후 XPS wide scan을 통해 나타난 스펙트럼 (spectrum)이다. 90% Ar/10% Cl₂ 혼합비로 식각한 시료 (b)에서 나타났던 Cl 2p_{3/2} 피이크(peak)는 HBr 가스의 조성비가 커지면서 작아지고, 90% Ar/10% HBr 혼합비로 식각한 시료 (d)에서는 Br 3p₃ 피이크가 나타난 것을 볼 수가 있다. 백금과 Cl이 PtCl_x를 형성하여 화학적 식각 효과가 있다는 것은 확인하였지만 [5,6], 백금과 Br이 화합물(compounds)을 형성한 것인지 단지 흡착(adsorption)되어 있는 것인지는 이를 통해서서는 알 수 없다.

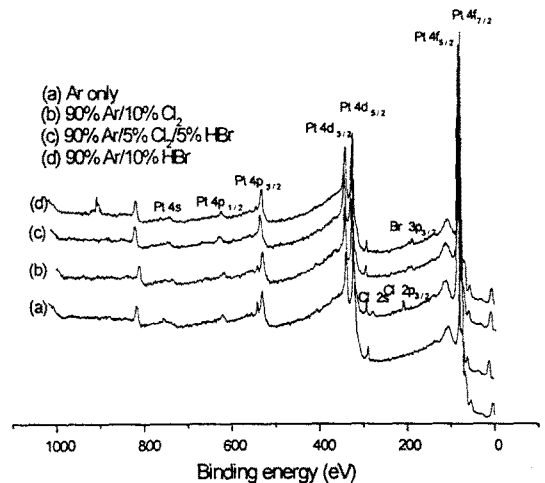


그림 4. 가스 혼합비의 변화에 따른 식각 후 백금 박막의 표면 조성 변화

식각된 백금 박막에서 Br 화합물이 형성되었는지 알아보기 위해서 XPS narrow scan을 수행 하였다. 그림 5 (a)는 Ar 가스만을 사용하여 식각한 시료에서 추출한 스펙트럼을 나타낸 것이다. 시료 표면에 존재하는 백금은 두 가지 결합 상태로 구성되어 있음을 알 수 있다.

먼저 결합 에너지가 71 eV 및 약 74.4 eV에서 elemental Pt 4f 피이크가 존재함을 볼 수 있다. 그림 (b)는 90% Ar/10% HBr 가스 혼합비로 식각한 시료에서 추출한 스펙트럼이다. (a)와 비교해 볼 때 elemental Pt 4f 피이크에서 약 1.5 eV 높은 결합 에너지에서 피이크가 존재함을 볼 수 있다. 이들은 Br과 관련된 Pt 4f 피이크로 추정된다. 이로써 Br이 백금과 화학적 반응을 하여 식각에 관여했음을 짐작할 수 있다.

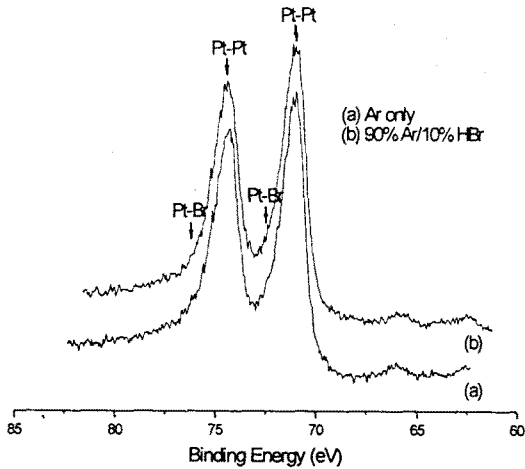


그림 5. (a) 100% Ar (b) 90% Ar/10% HBr의 가스 혼합비로 식각한 시료의 Pt 4f XPS narrow scan 스펙트럼

그림 6 (a)는 90% Ar/10% Cl₂ 가스 혼합비로 식각 한 후의 SEM 사진으로, 재증착(redeposition)에 의한 식각 residues가 남아 있음을 볼 수 있다. 90% Ar/10% HBr 가스 혼합비로 식각 한 후의 사진에서도 재증착이 비슷하게 일어났다. 그림 (b)는 90% Ar/5% Cl₂/5% HBr 가스 혼합비로 식각 한 후의 SEM 사진이다. (a)에 비해 상대적으로 residues가 남지 않았음을 볼 수 있다. 식각 slope도 다소 향상된 것을 관찰할 수 있었지만, 고집적 메모리 소자를 위해서는 식각 slope는 더욱 향상되어야 할 것이다.

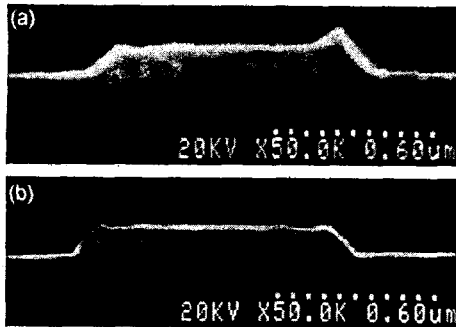


그림 6. (a) 90% Ar/10% Cl₂ 플라즈마 (b) 90% Ar/5% Cl₂/5% HBr 플라즈마에서 식각한 시료의 SEM Photographs

본 연구에서는 ICP 식각 장비를 사용하여 Ar/HBr/Cl₂ 가스 플라즈마에서 백금 박막의 식각을 수행하였다. Ar 가스의 분압을 90%로 고정시킨 후 HBr 가스와 Cl₂ 가스의 혼합비를 변화시키면서 변화를 살펴 보았다. HBr 가스의 혼합비가 커질수록 백금 박막의 식각 속도는 감소하였다. 이는 Cl₂ 가스가 HBr 가스에 비해 이온화가 더 용이한 것에 기인함을 ion current density 분석 결과를 통해서 확인할 수 있었다. 또한 Br이 백금과 화학적 반응을 하여 식각에 관여했음에도 불구하고 식각속도가 감소하는 이유는 Pt-Br 형태의 잔류 물질이 Pt-Cl에 비해 증기압(vapor pressure)이 낮아서 쉽게 휘발하지 못하고 백금 박막 위에 쌓여진 원인으로 추정된다. 한편 식각 프로파일은 90% Ar/5% HBr/5% Cl₂ 가스 혼합비에서 재증착에 의한 residues가 가장 적은 것으로 나타났다.

[참 고 문 헌]

- [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] Seung-Hyun Kim, Yong-Soo Choi, Chang-Eun Kim and Yong-Jei Oh, "Preparation of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films on Pt/RuO₂ double electrode by a new sol-gel route," J. Mater. Res., Vol. 12, No. 6, p. 1576, 1997
- [4] 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
- [5] 권광호, 김창일, 윤선진, 김현수, 염근영, "ICP에 의한 Pt 박막의 식각 메커니즘에 관한 연구", 전자공학회 논문지, 제 34권, D편, p. 27, 1997
- [6] Chee Won Chung and Ho Gun Song, "Study on Fence-Free Platinum Etching Using Chlorine-Based Gases in Inductively Coupled Plasma," J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 11, p. L294, 1997