

# ECR 플라즈마를 사용한 백금 박막의 식각 메카니즘에 관한 연구 (Study on Etching Mechanism of Platinum thin film using Electron Cyclotron Resonance Plasma)

주섭열, 황재희, 김상훈, 안진호  
한양대학교 신소재공학부

## 1. Introduction

반도체 소자의 집적화에 따라 DRAM구조에서 cell의 면적은 계속적으로 감소하고 있다. 이에 따라 DRAM의 capacitor에서 요구하는 충전용량을 확보하기 위해서 고유전체의 연구가 활발히 수행되고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 고유전체는 전극으로 사용되는 물질 위에 증착되며 계면 상태에 따라서 그 특성이 크게 좌우되기 때문에 새로운 전극 물질과 병행되어 연구가 수행되고 있다. 현재 새로운 전극 물질로는 Pt, Ir, RuO<sub>2</sub> 등과 같은 물질이 거론되고 있으며, 이 중에서 Pt를 전극으로 사용할 경우 고유전체의 용이한 증착과 누설전류값의 최소화 등의 잇점으로 인하여 연구가 활발히 수행되고 있다.<sup>2)</sup> 그러나 Pt는 화학적 안정성으로 인하여 전극의 형상을 이루기 위한 식각공정이 어렵다는 단점을 가지고 있다. Pt의 난식각성의 주요한 원인으로는 식각과정시 휘발성의 식각 부산물의 형성이 어렵기 때문인 것으로 알려져 있으며 이러한 이유로 인하여 주로 물리적인 스퍼터링이나 비휘발성의 식각 부산물의 형성에 의한 메카니즘으로 식각공정이 수행되고 있다. 초기 Pt 식각 연구는 주로 Ar 플라즈마를 사용하여 물리적인 스퍼터링으로 식각을 수행하였으나 Cl을 포함한 식각 가스를 사용하여 화학적인 반응에 의한 식각을 시도하였다.<sup>3)</sup> 그러나 PtCl<sub>x</sub> 화합물은 비휘발성의 특성을 가지고 있어서 식각후 표면에 재증착되면서 fence defect나 tapered sidewall slope등의 문제가 생기게 되었다.<sup>4)</sup>

따라서 본 연구에서는 기존에 사용해 오던 Cl-based plasma나 Ar plasma 대신에 Fluorine을 포함한 플라즈마를 사용하여 식각을 수행하였을 경우 식각 부산물에 대한 연구를 통하여 Pt 식각의 특성을 알아보려고 하였다.

## 2. Experimental

고밀도 플라즈마인 ECR(Electron Cyclotron Resonance) 플라즈마를 사용하여 Pt 박막을 식각하였다. ECR 플라즈마는 저압에서 고밀도 플라즈마 유지가 가능하므로 high directionality를 얻을 수 있으며, 기판에 bias를 인가하여 플라즈마 특성을 변화시키지 않고 이온에너지의 독립적인 조절이 가능하여 Pt의 식각 메카니즘 연구에 적합하다.<sup>5)</sup> 공정 가스는 Cl<sub>2</sub>/Ar 및 SF<sub>6</sub>/Ar 혼합가스를 비교한 후 보다 좋은 식각을 및 표면특성(표면거칠기)을 가지는 SF<sub>6</sub>/Ar 혼합가스를 사용하여 식각을 수행하였다. 식각율은 microwave power, RF power를 변화시키면서 식각한 후  $\alpha$ -step으로 단차를 측정하여 계산하였다. 식각 부산물의 형성 여부를 조사하기 위하여 XPS, SIMS, OES 분석을 실시하였으며 최종적으로 원하고자 하는 식각 형상의 결과는 SEM을 통하여 확인하였다.

### 3. Result and Discussion

SF<sub>6</sub>/Ar 혼합가스를 사용하여 식각을 수행한 결과 Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합가스를 사용한 경우와 비교하여 식각 부산물의 재증착이 적어 식각율이 더 높음을 알 수 있었다(Fig. 1). 이는 SF<sub>6</sub> 가스를 사용한 경우 PtCl<sub>x</sub>보다 더 휘발성이 좋은 PtF<sub>x</sub>가 식각 부산물로 만들어진다는 것에 기인한다. 두 가지 식각 가스 조합으로 식각을 수행한 후 표면 거칠기를 측정하였을 때에도 Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합가스의 경우에 표면 거칠기가 증가가 크다는 것을 알 수 있었다(Fig. 2). 이러한 결과는 비휘발성의 특성을 가지는 PtCl<sub>x</sub> 화합물이 식각을 방해하며 표면에 재증착되면서 생기는 현상이라고 볼 수 있다. SF<sub>6</sub>/Ar 혼합가스의 경우에는 식각 부산물이 더 좋은 휘발성을 보이기 때문에 표면 거칠기의 증가가 작아진 것임을 보여주고 있다. 식각을 수행한 후 두 시편의 Pt 4f의 XPS narrow scan peak를 살펴보면, 식각 전 시편과 비교하였을 때 결합에너지가 72.2eV에서 peak가 존재하고 있음을 볼 수 있었다(Fig. 3). 이는 Cl이나 F과 같은 halogen족 원소들과 Pt의 결합으로 일부 halide가 형성되어 존재한다는 것을 보여주고 있다. 또한 SF<sub>6</sub>/Ar 혼합가스로 식각을 한 시편의 SIMS 분석에서도 PtF<sub>x</sub> 화합물이 검출되고 있다(Fig. 4). OES 분석을 통해서 식각 공정중의 플라즈마 내부에 존재하는 Pt radical 밀도를 살펴보면, 식각율이 더 높은 SF<sub>6</sub> 가스 분율이 더 높은 경우에서 더 작은 양의 Pt radical이 존재하고 있다는 것을 확인하였다(Fig. 5). 이는 시편에서 분리된 Pt 원소가 화합물의 형태로 존재하여 배출됨에 따라서 기인하는 결과로 볼 수가 있다.

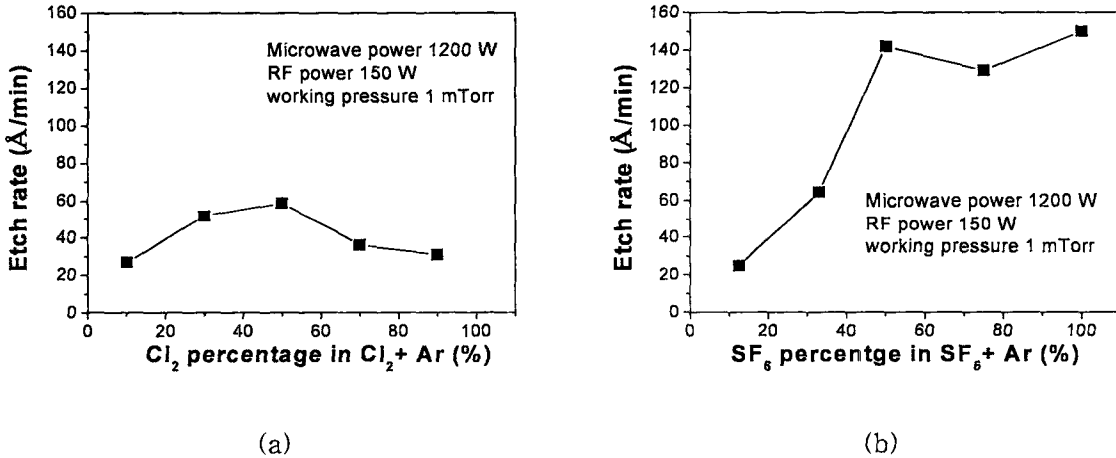


Fig. 1. Comparison of Pt etch rate for Cl<sub>2</sub>/Ar(a) and SF<sub>6</sub>/Ar(b) gas contents

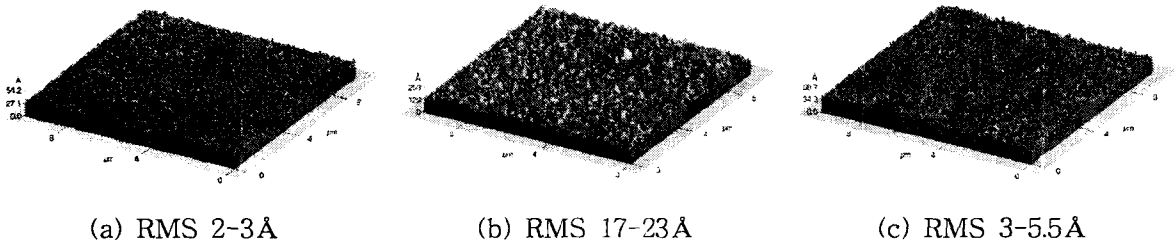


Fig. 2. Surface Roughness of virgin Pt films(a) and Pt films etched with Cl<sub>2</sub>/Ar(b), SF<sub>6</sub>/Ar(c)

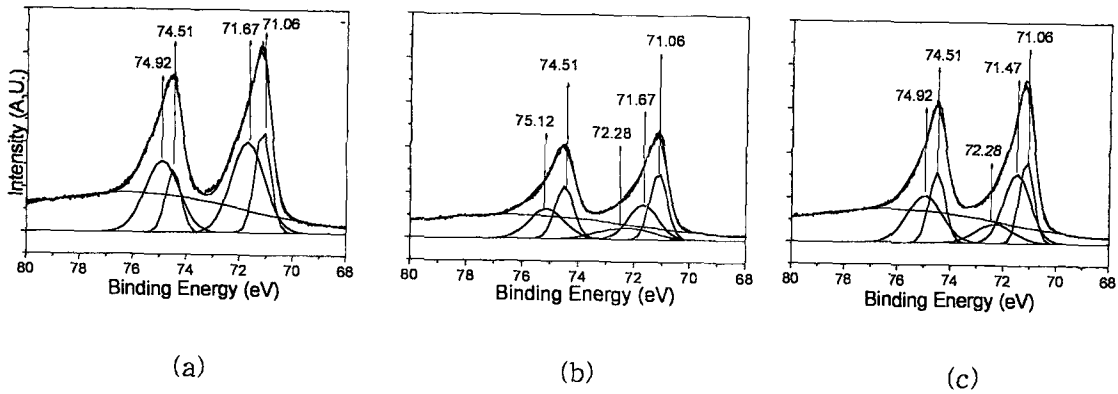


Fig. 3. XPS peaks of virgin Pt 4f(a) and Pt 4f etched with Cl<sub>2</sub>/Ar(b) & SF<sub>6</sub>/Ar(c)

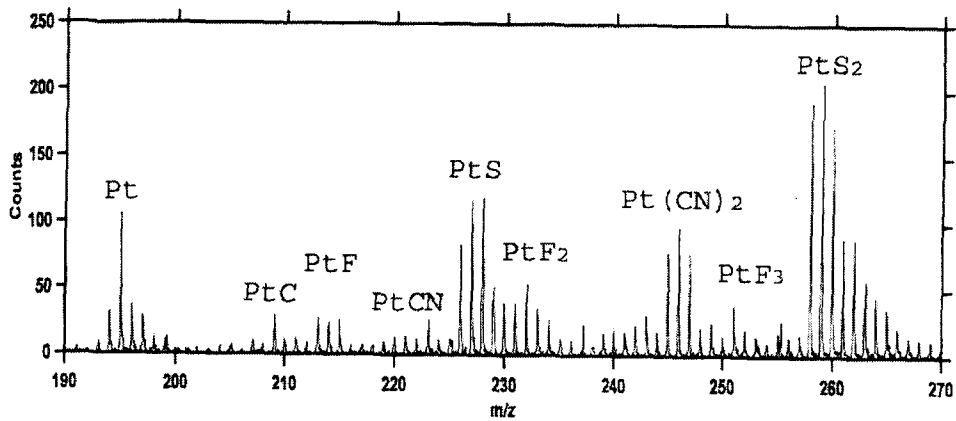


Fig. 6. Pt etch rate for microwave power

Fig. 7. Pt etch rate for RF power

ECR 플라즈마의 변수를 변화시키면서 식각을 수행한 결과는 그림 6, 7과 같다. 플라즈마내에 해리되는 이온의 양을 조절해주는 microwave power를 변화시키면서 식각을 수행하였을 때에는 식각율의 변화가 거의 없었다. 그러나 RF power가 증가할수록 선형적으로 식각율이 증가하였다. 이는 Pt를 F가 포함된 플라즈마로 식각을 하였을 때에도 식각의 주요 매카니즘은 물리적인 스퍼터링임을 보여주고 있다고 할 수 있다. 따라서 F 원소는 플라즈마의 에너지에 의해서 물리적인 스퍼터링으로 떨어져 나온 Pt원자의 배출을 용이하게 해주는 역할을 수행하고 있다고 볼 수 있으며, 이러한 결과로부터 SF<sub>6</sub>/Ar 혼합가스의 경우에도 Pt의 식각은 CAPS (Chemical Assisted Physical Sputtering) 매카니즘을 따르고 있다고 볼 수 있다.

패터닝을 위해서 PR을 mask로 사용하는 경우에는 SF<sub>6</sub> 가스에 의해서 쉽게 erosion되어 hard mask 물질을 도입하게 되었다. SF<sub>6</sub> 가스에 대한 hard mask 물질로는 ITO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr과 같은 물질이 연구되고 있으며 본 실험에서는 Cl<sub>2</sub> 가스로 패터닝이 용이하며 충분한 식각 선택비를 가질 것이라고 예상되었던 ITO(Indium Tin Oxide)<sup>6)</sup>를 hard mask로 채택하였다. 이러한 hard mask 물질의 적용으로 식각 선택비를 향상할 수 있었으며 이에 따라 mask층의 두께를 줄임으로서 sidewall에 재증착되는 식각 부산물의 양을 최소화하였다(Fig. 8). 그림 9의 최종적인 Pt 식각의 SEM 사진을 통해 알 수 있듯이 Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스의 경우에는 패턴의 외곽현상이 심하게 나타나고 있으며 식각층의 표면도 거칠어 졌음을 확인하였다. 그러나 SF<sub>6</sub>/Ar 혼합가스의 경우에는 fence defect가 없으며 패턴 sidewall의 기울기도 70° 정도의 값을 가지는 패턴을 얻을 수가 있었다. 이러한 sidewall의 기울기는 기존에 Cl-based plasma에 의한 연구 결과 (45° 정도)<sup>7)</sup>보다 향상된 결과라고 할 수 있다.

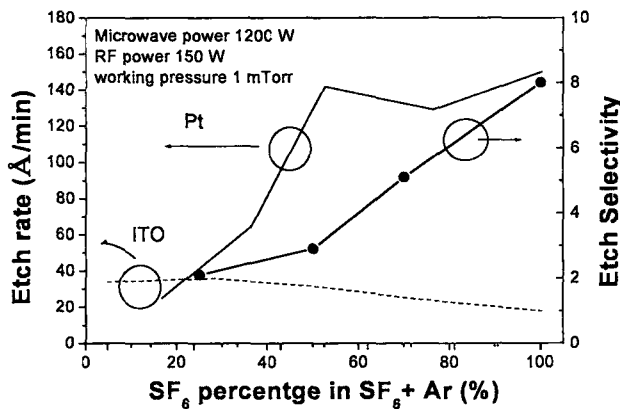


Fig. 8. Etch selectivity of Pt & ITO mask

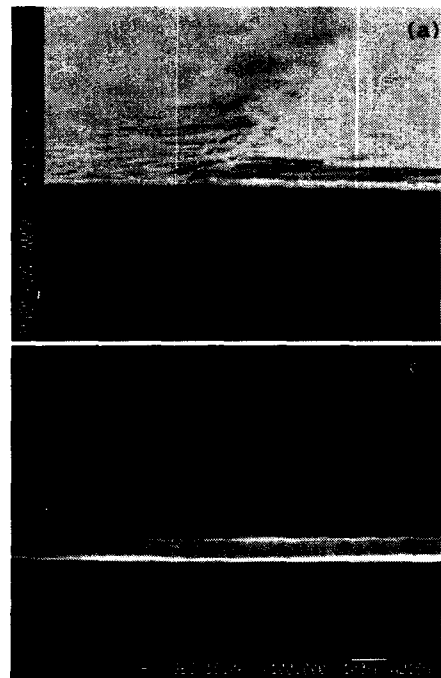


Fig. 9. SEM images of Pt etched with Cl<sub>2</sub>/Ar(a), SF<sub>6</sub>/Ar(b)

## Reference

- [1] David E. Kotecki, Integrated Ferroelectrics, Vol 16, p. 1 (1997)
- [2] Young Chul Choi, Byung Soo Lee, Mater. Chem. Phys., Vol 61, p. 124 (1999)
- [3] Kazuyasu Nishikawa, Yoshihiro Kusumi, Tatsuo Oomori, Minoru Hanazaki, Keisuke Namba, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, p. 6102 (1993)
- [4] C. O. Jung, K. K. Chi, B. G. Hwang, J. T. Moon, M. Y. Lee, J. G. Lee, Thin Solid Films, Vol 341, p. 112 (1999)
- [5] M. Sugawara, Plasma etching : fundamentals and applications, Oxford Univ. Press, (1998)
- [6] J. J. Wang, E. S. Lambers, S. J. Pearton, M. Ostling, C. M. Zetterling, J. M. Grow, F. Ren, R. J. Shul, Solid-State Electronics, Vol. 42, p. 2283 (1998)
- [7] Won Jong Yoo, Jin Hwan Hahm, Hyoun Woo Kim, Chan Ouk Jung, Young Bum Koh, Moon Young Lee, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, p. 2501 (1996)