

Cu oxide의 형성과 H(hfac) 반응을 이용한 Cu 박막의 전식식각

양희정 · 홍성진 · 조범석 · 이원희 · 이재갑
국민대학교 금속재료공학부

Cu dry etching by the reaction of Cu oxide with H(hfac)

Heejung Yang, Sungjin Hong, Beamseok Cho, Wonhee Lee and Jaegab Lee

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University 861-1 Chongnun-dong, Songbuk-gu, 136-702

(2000년 9월 7일 받음, 2001년 5월 31일 최종수정본 받음)

초록 O₂ plasma와 H(hfac)을 이용한 Cu 박막의 전식식각을 조사하였다. 회발성이 큰 Cu(hfac)₂와 H₂O를 탈착시키기 위하여 O₂ plasma를 이용한 Cu 박막의 산화와 생성된 Cu 산화막을 H(hfac)과의 반응으로 제거하는 공정으로 식각을 수행하였다.

Cu 박막의 식각률은 50~700 Å/min의 범위를 보였으며, 기판온도, H(hfac)/O₂ 유량비, plasma power에 따라 변하였다. Cu 박막의 식각률은 기판온도 215°C보다 높은 온도구간에서 RF power가 증가함에 따라 증가하였고, 산화 공정과 H(hfac)과의 반응이 균형을 이루는 최적의 H(hfac)/O₂ 유량비는 1:1임을 확인하였다. Ti mask를 사용한 Cu patterning은 유량비 1:1, 기판온도 250°C에서 실시하였고, 30°의 taper slope를 갖는 등방성 etching profile을 얻을 수 있었다. Taper angle을 갖는 Cu 전식 patterning은 고해상도의 대면적 thin film transistor liquid-crystal(TFT-LCDs)를 위해 필요한 것으로써 기판온도, RF power, 유량비를 조절한 one-step 공정으로부터 성공적으로 얻을 수 있었다.

Abstract Dry etching of copper film using O₂ plasma and H(hfac) has been investigated. A one-step process consisting of copper film oxidation with an O₂ plasma and the removal of surface copper oxide by the reaction with H(hfac) to form volatile Cu(hfac)₂, and H₂O was carried out. The etching rate of Cu in the range from 50 to 700 Å/min was obtained depending on the substrate temperature, the H(hfac)/O₂ flow rate ratio, and the plasma power. The copper film etch rate increased with increasing RF power at the temperatures higher than 215 °C. The optimum H(hfac)/O₂ flow rate ratio was 1:1, suggesting that the oxidation process and the reaction with H(hfac) should be in balance. Cu patterning using a Ti mask was performed at a flow rate ratio of 1:1 on 250 °C and an isotropic etching profile with a taper slope of 30° was obtained. Cu dry patterning with a tapered angle which is necessary for the advanced high resolution large area thin film transistor liquid-crystal displays was thus successfully obtained from one step process by manipulating the substrate temperature, RF power, and flow rate ratio.

Key words: Copper; Metallization; TFT-LCD; Etching; Patterning

1. 서 론

반도체 소자내의 배선재료로 Al과 Al합금이 널리 사용되고 있으나 이 재료들의 특성상 ULSI 회로의 차세대 배선재료로써 적용되기에에는 많은 문제점들이 야기되고 있다.^{1~3)} 특히 고해상도를 갖는 30 inch 이상 크기의 TFT-LCDs 공정에 있어서는 낮은 저항과 hillock에 대한 저항성이 큰 배선재료를 필요로 하고 있다. 그러므로 새로운 재료와 공정기술이 차세대 적용을 위해 연구되어야 한다. 이러한 관점에서 볼 때 Cu가 차세대 배선재료로써 상당한 관심을 받고 있다. 왜냐하면 Cu는 Al 배선과 비교하여 electromigration(EM)에 대한 저항성이 우수하고 낮은 비저항을 갖기 때문이다.^{4~6)}

그리고 Cu patterning 공정은 차세대 배선재료로써 적용되기 위해 꼭 해결되어야 할 가장 중요한 기술적인 문제들 중에 하나이다.^{7,8)} 이 문제점을 해결하기 위하여 현재 몇

가지 Cu 전식식각 방법들이 연구되어 오고 있다. 이중 Cl⁻이 포함된 가스와 Cu를 반응시켜 CuCl_x을 생성하여 제거하는 방법이 가장 대표적이다.^{9~13)} 이 공정은 Cl₂-based plasma 하에서 reactive ion etching (RIE) 이 행해지는 동안에 Cu chloride를 탈착(desorption) 시키는 것으로 225°C ~ 350°C 범위의 공정온도가 필요하다. 공정온도를 줄이기 위해 Cl₂-based inductively coupled plasma (ICP) 공정과 함께 Cu 박막 식각시에 UV광을 공급하는 laser induced etching 공정이 낮은 기판온도에서도 Cu chloride의 탈착률(desorption rate)을 증가시키기 위해 연구되어 오고 있다. 그러나 이 공정의 난이성과 높은 비용은 실제 적용에 어려움을 주고 있다.^{14,15)} 또 다른 Cu 전식식각방법은 hydrogen peroxide나 O₂ plasma 같은 산화매개체를 사용하여 Cu를 산화시킨 후, H(hfac) (hfac = hexafluoracetylacetone)과의 반응을 통해 Cu oxide를 제거하는 것이다.^{16,17)} 그러나 현재 전식식각방법을 이용한 고해상도를

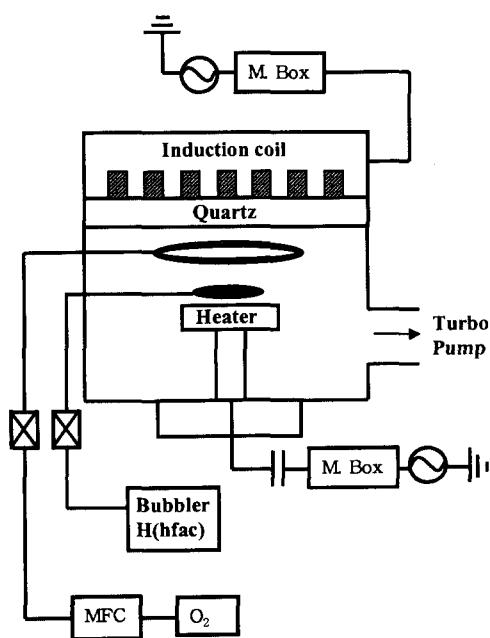


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up for Cu dry etching using ICP equipment.

갖는 대면적 thin film transistor liquid-crystal(TFT-LCDs)을 위해 필요한 등방성의 Cu etching profile을 얻기 위한 연구에 대해서는 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 다양한 기판 온도에서 O₂ plasma를 이용하여 Cu 박막을 산화 시켜, 생성된 Cu oxide를 H(hfac)과 반응하여 낮은 기판 온도에서도 표면으로부터 쉽게 분리되는 Cu(hfac)₂(s)를 형성, 탈착시키는 방법을 이용한 전식식각 공정을 실시하였다. Cu 박막의 산화와 식각을 분리 및 동시에 진행함으로써 고해상도를 갖는 large area display device 공정에 필요한 taper etching의 공정변수에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

Cu 박막을 Ti/SiO₂/Si인 다층 기판 위에 DC magnetron sputtering 방법으로 공정압력 2mTorr, DC power 120W에서 1/ μ m 두께로 증착하였다. 300 Å 두께의 Ti는 접착층으로서 sputter로 증착하였다. Cu 전식 식각은 두 가지 방법으로 나누어 실시하였다. 첫 번째 공정은 Cu 박막을 O₂ plasma를 이용해 산화시킨 후 H(hfac)과의 반응을 통해 Cu oxide를 제거하는 것이고, 두 번째 공정은 Cu 박막의 산화와 H(hfac)과의 반응을 동시에 진행시켰다. Cu 전식 식각에 사용되는 ICP 장비의 schematic diagram은 Fig. 1과 같다. Cu 박막은 RF power, O₂ pressure, 기판 온도를 변수로하여 O₂ plasma를 이용해 산화시켰다. 생성된 Cu oxide와 H(hfac)의 반응은 기판온도와 H(hfac) pressure를 변수로 하였고, Two-step으로 진행되는 산화와 식각 공정을 위한 세부적인 실험조건은 Table 1과 같다.

산화와 식각을 동시에 시행하는 one-step 공정에 있어서 Cu박막은 O₂ plasma 분위기에 노출되고, 이와 동시에 H

Table 1. Cu dry etching conditions for the two step process.

Substrate Temp. (°C)	O ₂ pressure (mTorr)	H(hfac) pressure (mTorr)	RF Power (W)
150 - 300	50 - 300	50 - 300	Source: 80 300 Bias : 0 - 20

Table 2. Cu dry etching conditions for the one step process.

Substrate Temp. (°C)	Pressure of O ₂ /H(hfac) in the reactor (mTorr)	Flow rate ratio of O ₂ /H(hfac) (sccm/sccm)	RF Power (W)
150 - 300	200	100/50 100/100 50/100	Source: 80 300 Bias : 0 - 50

(hfac)을 shower head를 통해서 기판으로 흘려보냈다. 이 때 H(hfac)의 plasma에 대한 영향을 최소화하기 위해 H(hfac) shower head를 기판과 가까운 위치에 놓이도록 하였다. 반응시 O₂와 H(hfac)의 전체 pressure는 약 200mTorr로 고정시키고, 기판온도와 O₂/H(hfac)의 유량비를 변화시켰다. One-step 공정의 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

Ti(300 Å, 2000 Å)는 Cu 배선의 patterning을 위한 etch mask로 사용되었다. 평균 식각율은 식각 시간에 따른 Cu 박막의 식각 두께로 확인하였다. X-ray diffraction(XRD)와 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM)를 이용하여 각각 박막의 상(phase)과 박막의 두께를 확인하였다. Cu 박막의 patterning profile도 FE-SEM에 의해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Two-step Cu 전식 식각 공정은 산화와 Cu oxide 제거가 각각 수행되었다. Fig. 2는 bias power가 변수일 때 O₂ plasma에 의해 얻어진 Cu 산화막의 XRD pattern이다. 주된 Cu oxide 상은 Cu₂O이었고, 이 상의 intensity는 bias power에 따라 변하는 것을 확인할 수 있었다. Cu 박막의 산화 후, 기판온도 210 °C에서 Cu oxide의 식각율은 Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 H(hfac) pressure가 증가함에 따라서 증가하였고, H(hfac) pressure가 더 증가할 때는 식각율이 saturate되는 경향을 보였다. 즉 H(hfac) pressure 100mTorr 이상, 기판 온도 210 °C에서 반응 생성물이 탈착(desorption) 되는 것을 확인할 수 있었다. 기판온도에 따른 Cu 식각율을 Fig. 4에 나타내었다. H(hfac) pressure 100mTorr 일 때 기판온도에 따른 식각율의 의존도를 확인할 수 있었다. 이 공정의 활성화 에너지는 1.54eV이고, 이 활성화 에너지는 Cu₂O와 2H(hfac)이 반응해서 Cu, Cu(hfac)₂, H₂O를 형성하는 것으로 생각한다. 반응 후에 일부의 Cu가 박막 표면에 잔류함으로써 식

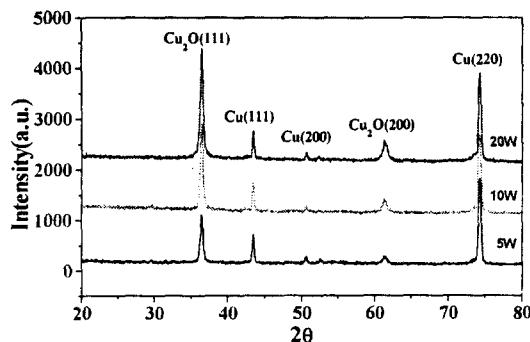


Fig. 2. XRD patterns of oxidized copper films obtained using various bias powers.

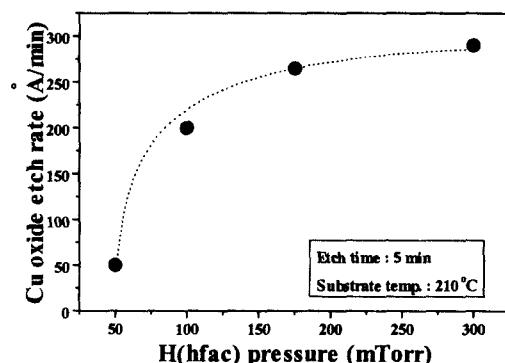


Fig. 3. Etch rate of copper oxide as a function of H(hfac) pressure at a substrate temperature of 210 °C.

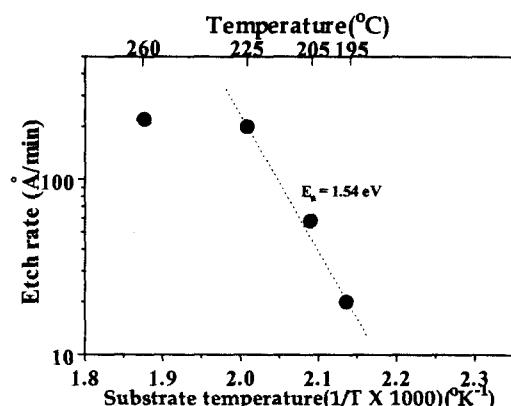
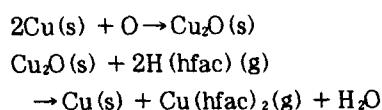


Fig. 4. Etch rate of copper oxide as a function of substrate temperature with a H(hfac) pressure of 100 mTorr.

각율이 다소 낮았음을 알 수 있다. Cu 식작반응은 진행된 온도 범위에서 다음의 두 가지의 반응경로를 따라 일어났다.



Two-step Cu 전식 식작 공정시 최고 식작율은 200-250 Å/min 범위이고, 기판온도와 H(hfac) pressure에 크게 영향을 받았다.

식작율의 증가를 위해서 남아있는 Cu는 H(hfac) 과의

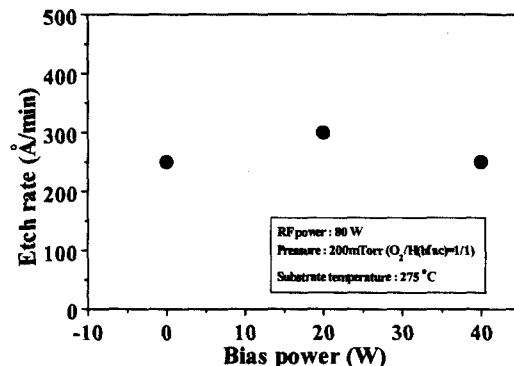


Fig. 5. Etch rate of a copper film as a function of bias power at a substrate temperature of 275 °C in 200 mTorr of 1:1 H(hfac)/O₂ with RF power of 80 W.

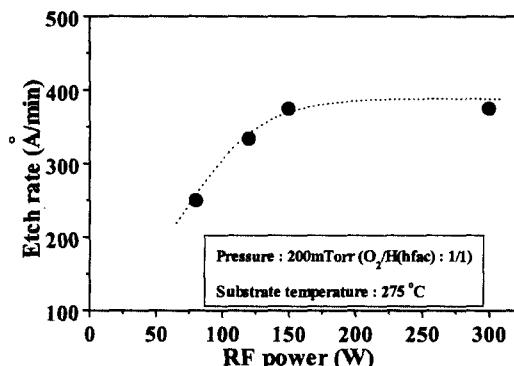


Fig. 6. Etch rate of a copper film as a function of RF power at a substrate temperature of 275 °C in 200 mTorr of 1:1 H(hfac)/O₂ without bias power.

반응을 위해서 산화되어야 한다. 그래서 Cu 박막의 산화와 H(hfac) 과의 반응을 통한 Cu oxide의 제거를 동시에 시행하였다.

One-step Cu 전식 식작 공정시 식작율은 bias power, RF power, 기판온도를 변수로 조사되었다. Fig. 5는 기판온도 275°C, RF power 80W, 1:1-H(hfac):O₂, 200mTorr 조건에서 bias power 변화에 의한 Cu 박막의 식작율을 보여주고 있다. 그 결과 bias power는 식작율에 큰 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있었다. RF power를 175W로 증가시킬 때의 식작율은 현저히 증가하였으며, 이보다 더 높은 RF power에서는 식작율이 비교적 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있었다(Fig. 6). 이것은 증가한 RF power에 의해 oxygen radical의 양이 증가하여 Cu 박막의 산화가 증가하였기 때문이며, RF power가 175W보다 높을 때의 비교적 일정한 식작율은 과도한 oxygen radical이 Cu와 반응해 Cu₂O를 더 이상 형성하고 있지 않음을 알 수 있었다. Fig. 7은 one-step 공정의 경우 기판온도가 식작율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 최대 식작율은 약 700 Å이고, 이는 two-step 공정의 경우보다 상당히 큰 값이다. 앞서 언급한 one-step 공정은 활성화 에너지를 약 1.05eV까지 감소하게 한다. 이 활성화 에너지는 Cu₂O와 2H(hfac)의 반응에 필요한 에너지로써 Cu(hfac)₂과 H₂O만을 생성시키며, two-step 공정에서 관찰된 잔류 Cu를 산

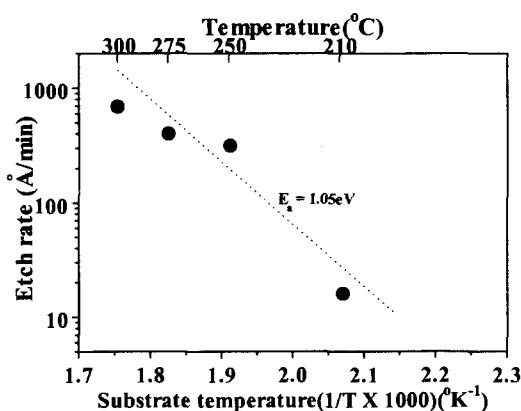


Fig. 7. Etch rate of a copper film as a function of substrate temperature in 200 mTorr of 1:1 H(hfac)/O₂ with RF power of 80 W and without bias power.

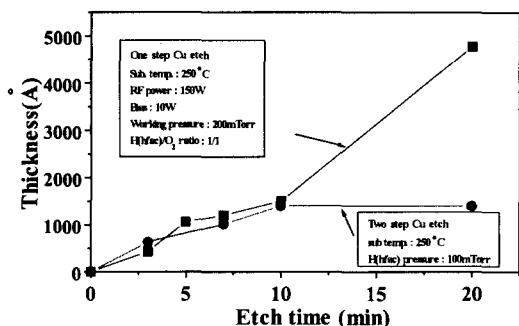


Fig. 8. Etched thickness versus etching time in the one- or two-step process.

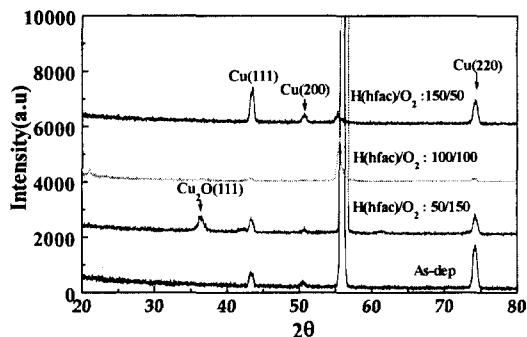


Fig. 9. XRD patterns of etched Cu films obtained at three H(hfac)/O₂ flow rate ratios.

화시키고 H(hfac)과의 반응에 의해 성공적으로 제거하고 있음을 확인할 수 있었다. 그러므로 식각율이 현저하게 증가한다고 할 수 있다.

One-step과 two-step 공정을 시행할 때 식각 시간에 따른 식각된 두께를 Fig. 8에 나타내었다. 식각 시간 10분까지 one-step과 two-step 공정에서 얻어진 식각 두께에는 차이가 별로 없었다. 식각 시간을 증가했을 경우에 two-step 공정의 경우 두께변화는 극히 미세하였고, 반면에 one-step 공정의 경우에는 식각 시간이 20분일 때 까지도 식각 두께가 계속 증가하는 것을 볼 수 있었다. Two-step 공

정에서 식각 시간이 10분이 경과한 후부터 식각 두께의 변화량이 미미한 이유는 Cu₂O와 2H(hfac)가 반응하여 Cu가 계속적으로 잔류되기 때문이다. 그러나 one-step 공정의 경우에는 Cu가 산소와 반응하여 계속적으로 산화되어 Cu oxide가 연속적으로 제공됨으로써, Cu 식각은 시간이 지남에 따라 지속적으로 진행됨을 알 수 있다.

One-step Cu 전식 식각 공정을 Cu patterning에도 적용하였다. Ti mask는 Cu(1μm)/Ti(300Å)/Si 다층 박막 상부에 sputter로 2000Å 중착하여 사용하였다. Cu patterning 공정에서 식각율에 영향을 주는 주요 인자들을 조사하기 위해서 전체 pressure를 200mTorr로 고정하고 H(hfac)/O₂ 유량비를 변화시켰다. 세가지 다른 H(hfac)/O₂의 유량비는 150/50, 100/100, 50/150 (sccm/sccm)로 하였다. Fig. 9는 세가지 다른 유량비에서 식각된 Cu 표면의 XRD pattern을 보여주고 있다. 여기서 유량비가 100/100일 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. H(hfac)/O₂ 유량비를 150/50이나 50/150로 하여 시행한 실험에서는 Cu etching profile을 얻지 못하였다. 유량비가 50/150인 경우에 Cu와 반응하여 Cu₂O를 생성시키고 남은 과도한 oxygen radical이 비교적 소량의 H(hfac)을 소비함으로써 etching이 전혀 안 되고 있음을 알 수 있다. 즉 과도한 oxygen radical이 Cu oxide와 H(hfac)과의 반응을 저해 함으로써 기판에는 여전히 Cu₂O가 존재하고 있다고 생각한다. 반면에 유량비가 150/50인 경우에는 산화 공정이 일어나기가 힘들어 식각 공정이 일어나지 않았다. Oxygen radical의 양이 Cu와 반응하는데 충분하지 않고, 대부분은 H(hfac)과 반응하는데 소비되었다고 생각한다. XRD 분석결과에서도 Cu oxide peak은 나타나지 않았다.

Fig. 10(a), 10(b), 10(c)는 각각 기판온도 250°C일 때 H(hfac)/O₂ 유량비가 50/150, 150/50, 100/100에서 식각된 Cu patterning 모양의 FE SEM 사진이다. 여기서 H(hfac)/O₂ 유량비가 1:1인 경우가 최적 조건임을 확인할 수 있었다. 특히 30° taper slope를 보이는 taper etching profile을 Fig. 10(c)에서 확인할 수 있었다. Taper slope 양상을 보인 etching mechanism은 chemical wet etching과 비슷하였고 oxide와 H(hfac)의 화학적 반응에 의해 크게 의존하고 있다. Fig. 11은 기판 온도 250°C, H(hfac)/O₂ 유량비 1:1인 조건에서 식각한 Cu(5000Å)/Ti(300Å)/SiO₂의 Cu patterning 형상의 FE SEM 사진이다. Sputter로 중착한 300Å의 Ti mask를 Cu/Ti/SiO₂ 다층 박막에 사용하였다. 또한 30° taper slope를 갖는 etching profile을 얻을 수 있었으나, etching profile은 Fig. 10(c)의 결과와 다소 달랐으며, 300Å Ti mask를 사용한 patterning에서는 undercut 현상이 관찰되지 않았다. Cu patterning profile과 Ti mask 두께의 효과는 다음 연구에서 더 조사할 계획이다.

Taper etching은 TFT-LCD 소자의 Cu 배선을 위한 전식 식각의 적용에 실증적으로 필요하기 때문에, 본 연구에서 사용된 one-step 전식 식각 공정은 30°-60° 범위의

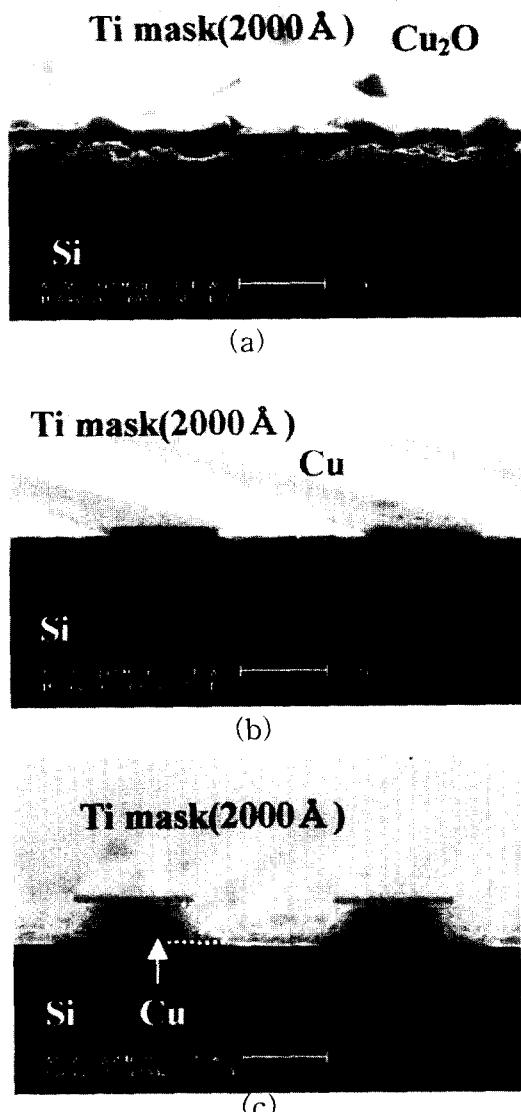


Fig. 10. SEM micrographs of Cu patterned features of Cu(1 μ m)/Ti(300Å)/Si etched at a substrate temperature of 250 °C using a Ti mask of 2000 Å thickness at three different H(hfac)/O₂ flow rate ratios; (a) 50:150, (b) 150:50, and (c) 100:100(sccm: sccm), respectively.

taper slope를 갖는 taper etching에 적합한 공정으로 나타났다.

3. 결 론

본 연구에서는 O₂ plasma에 의한 Cu의 산화와 H(hfac)과의 반응을 통한 Cu oxide의 제거 공정을 동시 및 분리 시행함으로써 Cu 전식식각을 시행하였다. Cu 전식식각의 조절 능력은 기판온도, RF power, H(hfac)/O₂ 유량비, bias power를 변수로 조사하였다. 가열된 기판에 산화 매개체와 H(hfac)을 동시에 제공하는 공정이 분리 제공하는 공정보다 더 효율적인 것으로 나타났다. Cu와 O₂ plasma의 반응에 의해 생성된 Cu oxide는 H(hfac)과의 반응과 Cu(hfac)₂의 탈착에 의해서 연속적으로 제거되었다. Cu 박막의 식각율은 50~700 Å/min으로 기판온도, plasma power, H(hfac)/O₂ 유량비에 크게 의존하였으며,

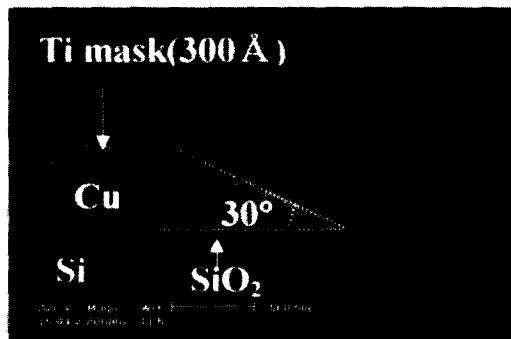


Fig. 11. SEM micrograph of Cu patterned feature of Cu(0.5 μ m)/Ti(300Å)/SiO₂/Si etched at a 1:1 H(hfac)/O₂ flow rate ratio at a substrate temperature of 250 °C using a Ti mask of 300 Å thickness.

최적의 H(hfac)/O₂ 유량비는 1:1이었다. 고해상도를 갖는 대면적 display device인 TFT-LCDs의 공정에 필요한 taper slope를 형성하기 위해 Cu 전식식각이 앞에서 언급한 기판온도, RF power, H(hfac)/O₂ 유량비를 조절하여 one-step 공정으로부터 성공적으로 이루어졌다.

감사의 글

본 연구는 Brain Korea 21 사업의 지원과 산업자원부와 과학기술부에서 시행한 선도기술개발(G-7) 사업의 지원에 의하여 이루어진 연구로써 관계부처에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- N. Awaya and Y. Arita, J. Electron. Mater., **21**, (1992) 959.
- A. Jain, T.T. Kodas, R. Jairath, and M.J. Hampden-Smith, J. Vac. Sci. & Technol. B, **11**, (1993) 2107.
- J. Lin and M.C. Chen, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, (1999) 4863.
- S.P. Murarka and S. Hymes, Solid State Mater. Sci., **20**, (1995) 87.
- Y.J. Park, V.K. Andleight and C.V. Thompson, J. Appl. Phys., **85**(7), (1999) 3546.
- C. Whitman, M.M. Moslehi, A. Paranjpe, L. Velo, and T. Omstead, J. Vac. Sci. & Technol. A, **17**(4), (1999) 1893.
- R. Liu, C.S. Pai, and E. Martinez, Solid State Electr., **43**, (1999) 1003.
- X.W. Lin and D. Pramanik, Solid State Technology, October, (1998) 63.
- K. Ohno, M. Sato, and Y. Arita, J. Electrochem. Soc., **143**, (1996) 4089.
- G.C. Schwartz and P.M. Schaible, J. Electrochem. Soc., **130**, (1983) 1777.
- K. Ohno, M. Sato, and Y. Arita, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, (1989) 1070.

12. S.K. Lee, S.S. Chun, C.Y. Hwang, and W.J. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, (1997) 50.
13. B.J. Howard and C.H. Steinbruchel, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, (1991) 914.
14. Y. Ohshita and N. Hosoi, *Thin Solid Films*, **262**, (1995) 67.
15. M.S. Kwon and J.Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, (1999) 3119.
16. A. Jain, T.T. Kodas, and M.J. Hampden-Smith, *Thin Solid Films*, **269**, (1995) 51.
17. S.W. Kwang, H.U. Kim, and S.W. Rhee, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**, (1999) 1.