

Pt 박막의 SF₆/Ar과 Cl₂/Ar 플라즈마 가스와의 표면반응에 관한 연구

김상훈 · 주섭열 · 안진호
한양대학교 재료공학과

Study on the Surface Reaction of Pt Thin Film with SF₆/Ar and Cl₂/Ar Plasma Gases

Sang Hoon Kim, Sup-Youl Ju and Jinho Ahn

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, KOREA

초 록: 최근까지 Pt 박막의 식각은 Cl 계열의 가스에 의한 물리적인 스퍼터링 기구에 초점을 맞추어 연구가 진행되어왔으며 F 계열의 가스에 의한 식각 특성은 상당히 미진하였다. 본 연구에서는 ECR (electron cyclotron resonance) 플라즈마 식각 장비를 이용하여 Cl₂/Ar 가스와 SF₆/Ar 가스를 사용하여 Pt 박막의 식각 특성을 연구하였고, SF₆/Ar 가스의 경우 Pt 박막과 반응하여 휘발성의 식각 부산물을 형성시킬 수 있음을 확인하였다. 그리고 휘발성있는 platinum fluoride 화합물의 형성에 의해 식각률, 식각 측면형상과 표면 거칠기 특성개선도 얻을 수 있었다.

Abstract: Up to now, most studies about Pt-etching have been focused on physical sputtering mechanism with Cl-based plasma, while only a limited results are available for etching characteristics with fluorine-based plasma. In this study, etch characteristics of Pt thin film with Cl₂/Ar and SF₆/Ar gas chemistries have been studied with ECR plasma etching system. It is confirmed that SF₆/Ar plasma chemistry could make volatile etch-products through the reaction with Pt thin film. Also the improvement in etch rate, etch profile and surface roughness is obtained due to the formation of volatile platinum fluoride compounds.

Key words: Pt electrode, SF₆/Ar gas, PtF_x compound, ECR, etch profile.

1. Introduction

반도체 소자가 고집적화, 미세화 됨에 따라 Giga-bit 급 DRAM (Dynamic Random Access Memory) 소자는 축적 전하량의 확보를 위해 기존의 SiO₂를 대체할 수 있는 강유전체의 도입을 필요로 한다. 적용 가능한 강유전체 재료로는 BaSrTiO₃, BaTiO₃, SrTiO₃ 등이 있으며 이들 재료들은 박막 형성 온도가 수백도 이상으로 매우 높아 실제로 강유전 박막을 형성할 때 고 에너지의 산소 원자가 확산되어 하부 기판을 산화시킬 수 있는 가능성이 크므로, 하부 전극은 산화가 잘 되지 않고 산화가 되어도 전도성을 가지는 물질이 필요하다. 이러한 전극 재료로는 SrMoO₃, Pt, Pd, RuO₂, IrO₂ 등이 거론되고 있으며 이에 대한 연구가 진행되어왔다. 이 중에서 Pt는 BST와

Schottky 장벽을 형성해 낮은 누설 전류 특성을 나타내며 전극으로서 전기적 신뢰성이 우수하여 1 Giga DRAM의 하부 전극으로 가장 주목받는 재료이다¹⁻⁴). Pt가 이러한 좋은 특성을 가지고 있는 반면에, 뛰어난 화학적 안정성과 식각 생성물의 낮은 휘발성으로 인해 식각이 용이하지 않다는 중대한 문제점을 가지고 있다⁵). Pt 박막 식각시 문제점이 되는 낮은 식각 측면 각도와 담결함(fence defect)등의 원인을 규명하고 높은 이방성 식각을 얻어 Giga bit DRAM에 적용하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 Pt에 대한 SF₆/Ar과 Cl₂/Ar gas의 식각 특성을 조사하였다. 기존의 연구에서는 Pt 박막의 식각시에 chlorine 계열의 가스를 사용해서 Pt 박막의 패턴을 구현하려는 연구가 보고되었고 주로 물리적인 식각에 많이 의존하는 결과를 나타내었다⁶⁻⁸). Pt 박막을 물리적으로

식각하게 될 경우 비휘발성 물질이 측벽에 재증착됨으로써 수직적인 측면형상을 얻기가 어려우며, 비휘발성 물질이 표면에 그대로 남아 있을 경우 전극의 특성에 좋지 않은 영향을 주게 된다. 본 연구에서는 Pt 박막 식각시에 발생하는 문제점을 해결하고자 SF₆/Ar gas를 도입하여 Pt 박막의 식각 특성을 연구하였다.

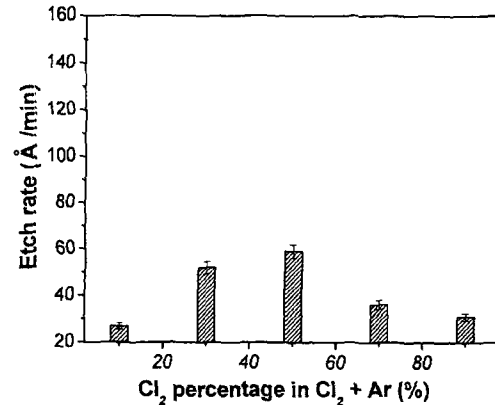
2. Experimental

Ti (70 nm)/TiN (40 nm)/SiO₂ (100 nm)/Si 기판 위에 DC magnetron sputtering을 사용하여 Pt (200 nm)을 증착하였다. TiN 박막은 Pt와 SiO₂ 간에 산소 확산 방지막 용도로 증착되었고 Ti는 adhesion layer로 증착되었다. Pt patterning을 위해서는 ITO (Indium Tin Oxide) hard mask를 적용하였으며, ITO 박막의 patterning을 위해 RF magnetron sputter를 사용하여 SiO₂ hardmask (두께: 3000 Å)를 적용하였다. 최종적인 시편의 구조는 PR/SiO₂/ITO/Pt/Ti/TiN/SiO₂/Si로 이루어져있다.

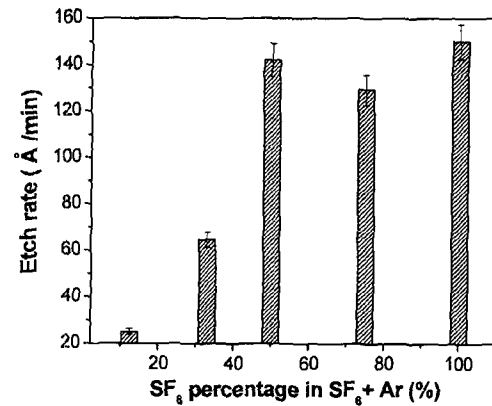
ECR 플라즈마 식각 장비를 사용하여 SF₆/Ar과 Cl₂/Ar 플라즈마 가스에 대한 Pt 박막의 식각 특성을 조사하였다. Pt 박막의 최적 식각 특성은 SF₆/Ar 가스를 사용하여 microwave power 1200 W, RF bias 150 W, 1 mTorr의 공정 압력에서 얻을 수 있었다. 플라즈마의 가스 특성은 OES (optical emission spectroscopy)로 조사하였고, Pt 박막의 표면 거칠기는 AFM (atomic force microscopy)으로 구하였으며 플라즈마 가스와 Pt 박막의 표면 화학반응은 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 조사하였다. 식각 프로파일은 FESEM (field emission scanning electron microscopy)을 통해 분석하였고 Pt 박막 표면에서의 화학 반응 물질은 SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) mass analysis를 통해 조사하였다.

3. Results and Discussion

일반적으로 Pt 박막은 화학적으로 안정하여 휘발성있는 식각 부산물을 생성하기가 어렵기 때문에 Pt 박막의 식각은 물리적인 스퍼터링 기구에 주로 의존한다. 이러한 물리적 식각으로 인해 Pt 박막 식각시에 발생하는 비휘발성 물질은 식각되는 패턴 측벽에 재증착되어 프로파일 형성에 어려움을 주며, 마스크와의 선택비도 감소시키게 된다. 본 연구에서는 Pt 박막과 플라즈마 가스의 화학적인 반응을 유도하여 이러한 문제점을 해결하고자 하였다. Pt의 경우 fluorine 계열의 가스와 반응하여 platinum fluoride 화합물(PtF₆: boiling point 63°C)을 만들며⁹⁾, 이 화합물은 휘발성을 띄는 것으로 알려져 있



(a) Cl₂/Ar



(b) SF₆/Ar

Fig. 1. Etch rate of Pt film as a function of (a) Cl₂/Ar and (b) SF₆/Ar plasma gas composition.

는데¹⁰⁾, 이러한 사실에 착안하여 SF₆/Ar 가스를 도입하게 되었다.

Fig. 1은 SF₆/Ar과 Cl₂/Ar 플라즈마 가스에 대한 Pt 박막의 식각률을 나타낸다. SF₆/Ar 가스로 식각한 Pt 박막은 Cl₂/Ar 플라즈마 가스로 식각한 것보다 2-3 배 높은 식각률을 나타내었다. Cl₂/Ar 가스에서는 Cl₂ 첨가비 50%에서 최대 식각률을 나타내고 그 이후에서는 감소하는 것을 보이고 있는데 이는 Cl이 많이 첨가되면서 Cl radical이 Pt와 반응하여 비휘발성 물질(PtCl_x)을 형성하게 되고 이러한 물질들이 표면에 더욱 많이 축적되면서 식각을 방해한 것으로 판단된다. SF₆/Ar 가스에서는 SF₆ 가스가 첨가됨에 따라 식각률이 증가하였고, SF₆ 가스가 첨가됨에 따라 휘발성을 띄는 platinum fluoride 화합물들이 형성되어 식각률이 증가한 것으로 예상된다. 본 식각 시스템에서는 Ar만으로는 Pt 박막을 식각할 수 없었으며 Ar이 많이 첨가되는 경우에서도 식각률이 증가되

지 않은 것을 볼 때, Ar은 식각에 직접적으로 영향을 주지 못한 것으로 생각된다. 일반적으로 Ar은 물리적 식각에 기여하는 것으로 알려져 있고 물리적 식각에 기여할 수 있는 플라즈마 공정 변수로는 RF power, working

pressure 등이 있는데 본 식각 시스템에서는 RF power를 150 W 이상 연기가 어려워 물리적 식각 효과를 충분히 얻을 수 없었다.

Fig. 2에서 OES (optical emission spectroscopy) 분석을 통하여 SF₆/Ar 가스 조성비에 따른 Ar ion과 F radical의 intensity 변화를 나타내었다. SF₆ 가스가 증가함에 따라 F radical intensity는 증가하였고 Ar ion의 intensity는 상

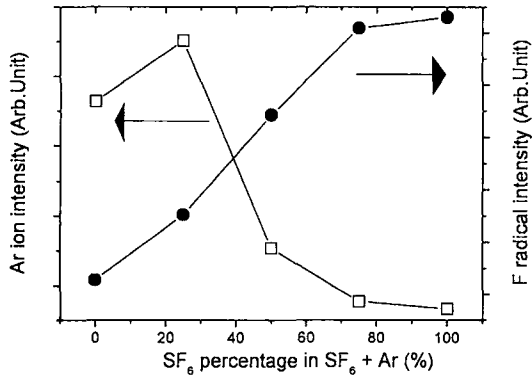
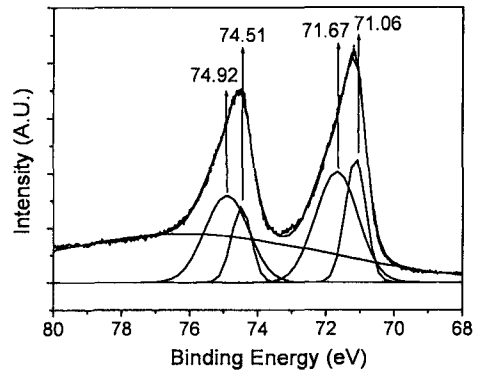
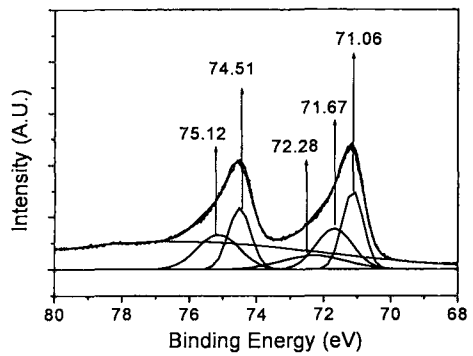


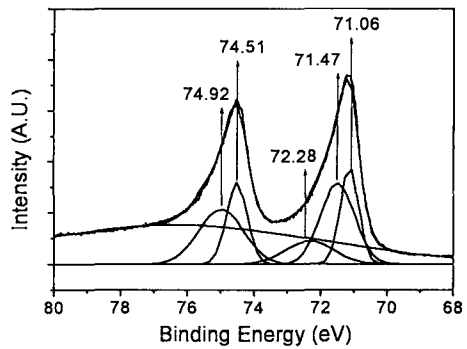
Fig. 2. F radical and Ar ion intensity as a function of SF₆/Ar gas composition.



(a) before Pt etch

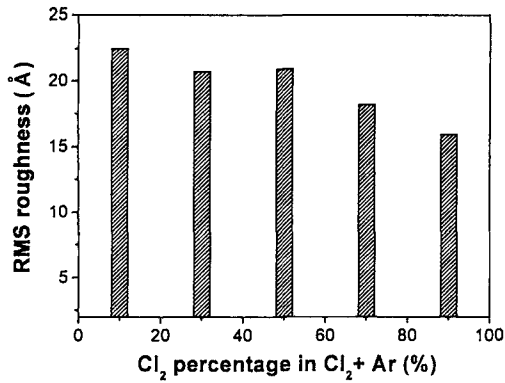


(b) etched with Cl₂/Ar gas

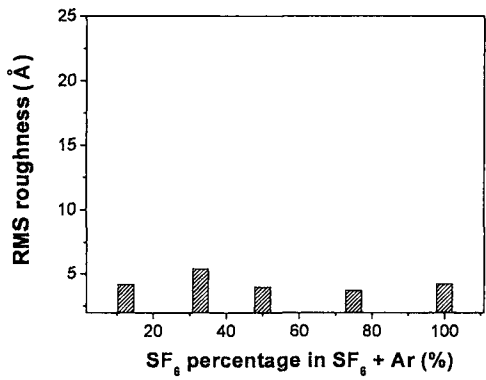


(c) etched with SF₆/Ar gas

Fig. 4. XPS spectrum of the Pt 4f peak : (a) before Pt etch, (b) etched with Cl₂/Ar gas, (c) etched with SF₆/Ar gas.



(a) Cl₂/Ar



(b) SF₆/Ar

Fig. 3. AFM scans of surface roughness of Pt thin films as a function of (a) Cl₂/Ar and (b) SF₆/Ar plasma gas composition.

대적으로 감소하였음을 알 수 있다. Ar은 Pt 박막 표면에 물리적으로 damage를 주고, damage를 받은 site에 F가 반응하여 활성화되는 것을 도와주어 식각률 증가에 영향을 준 것으로 생각된다. SF₆/Ar 가스 조성비 50% 미만에서는 Ar의 이온 intensity가 증가하였지만 fluorine radical의 intensity가 많이 줄어들게 되어 화학적 식각이 감소하여 전체 식각률이 감소한 것으로 판단된다. 반면에 SF₆/Ar 가스 조성비 50% 이상에서는 Ar 이온 intensity는 감소하지만 fluorine radical의 증가로 인하여 화학적 식각이 증가되어 전체 식각률이 증가한 것으로 생각되고 Pt 박막의 식각에 있어서는 화학적 식각이 물리적 식각보다 지배적으로 일어나야 할 것으로 보인다.

Fig. 3에서는 SF₆/Ar과 Cl₂/Ar 플라즈마 가스로 식각된 Pt 박막의 표면 거칠기를 나타내었다. SF₆/Ar 가스로 식각된 Pt 박막의 거칠기는 Cl₂/Ar으로 식각된 Pt 박막의 표면 보다 약 1 order 정도 낮은 것으로 관찰되었다. Cl₂/Ar으로 식각된 Pt 박막의 경우에는 표면에 비휘발성 물질들이 축적 되면서 표면 거칠기가 증가한 것으로 판단된

다. 반면에 SF₆/Ar의 경우는 Pt 박막과 반응하여 휘발성 물질을 만들고 residue 들이 표면에 거의 축적되지 않아 표면 거칠기가 증가하지 않은 것으로 보인다. 표면 거칠기는 전극 성질에 있어서 매우 중요한데 이는 거칠기가 클수록 유전체와의 전극 계면에서 누설 전류를 야기시켜 소자의 특성을 저하시키게 된다. 따라서 전극의 smooth한 표면은 소자의 특성에 있어서 매우 중요하다고 볼 수 있다. 왜냐하면 일반적으로 누설 전류는 계면에서의 trap 자리에 의해 전자들이 포획되면서 증가하게 되는데 표면이 거칠수록 이러한 trap 자리의 수를 증가시키기 때문이다.

Fig. 4에서 식각하지 않은 Pt 박막과 SF₆/Ar과 Cl₂/Ar 플라즈마 가스로 식각된 Pt 박막의 4f peak의 XPS 결과를 나타내었다. SF₆/Ar과 Cl₂/Ar 가스로 식각된 Pt 박막 표면의 경우에는 72.28 eV에서 순수한 Pt 박막에서 관찰되지 않은 결합이 발견되었다. 이 결합은 PtX(X=Cl or F)로 예상되며, SF₆/Ar의 경우에는 휘발성 platinum fluoride 화합물이, Cl₂/Ar의 경우에는 비휘발성 물질인

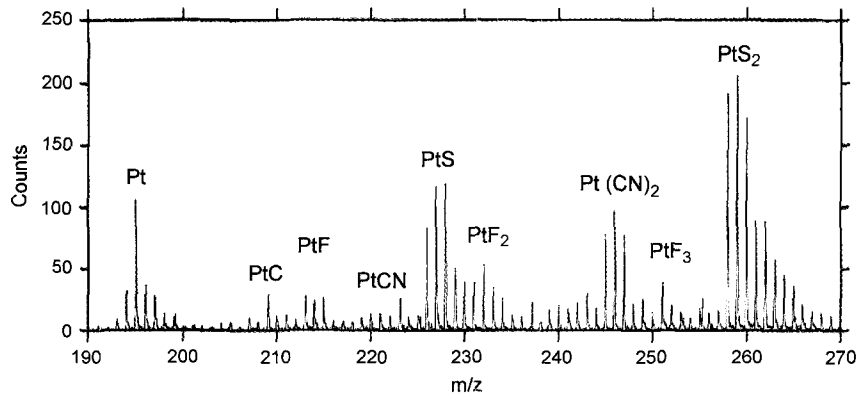


Fig. 5. Mass analysis by SIMS for Pt surface etched with SF₆/Ar gas.

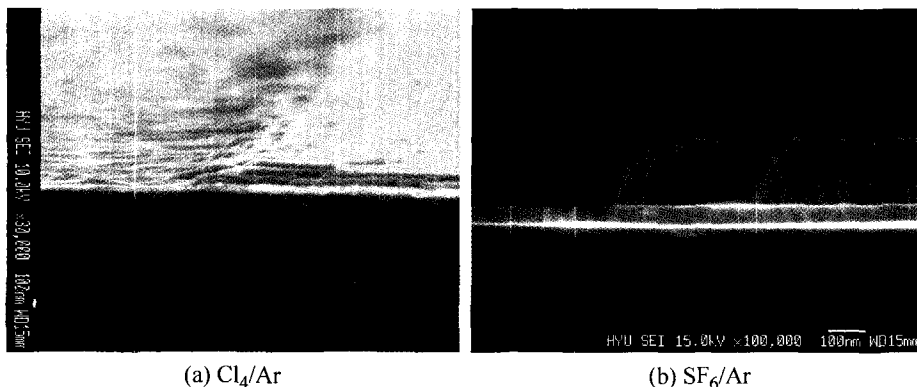


Fig. 6. SEM micrographs of patterned Pt thin film with (a) Cl₂/Ar plasma, (b) SF₆/Ar plasma.

platinum chloride가 생성된 것으로 본다.

SIMS mass analysis를 통하여 Pt 박막과 SF₆/Ar 가스와의 화학 반응성 여부를 조사하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이, PtF₃, PtF, PtF₂ 등의 화합물이 형성되는 것을 관찰할 수 있었으며 Pt 박막이 SF₆ gas와 반응하여 PtF_x 화합물을 만든다는 사실을 확인하였다. 위의 결과로부터 Pt 박막의 SF₆ gas에 의한 화학적 식각 가능성을 확인할 수 있었고 FESEM 분석을 통해 측면형상을 관찰하였다.

Fig. 6은 SF₆/Ar과 Cl₂/Ar 가스로 식각된 Pt 박막의 식각 측면형상을 나타내었다. SF₆/Ar 가스로 식각된 Pt 박막은 깨끗한 식각 단면을 나타내었고 Cl₂/Ar 가스로 식각된 Pt는 tapered 된 식각 측면형상을 나타내었다. SF₆/Ar의 경우, 휘발성 platinum fluoride 화합물 형성에 의해 깨끗한 식각 단면이 얻어진 것으로 생각되고, Cl₂/Ar의 tapered 된 식각 측면형상은 비휘발성 platinum chloride 화합물이 막막 측벽에 재증착됨으로써 유발된 것으로 볼 수 있다.

4. Conclusion

Pt 박막의 경우 chlorine 계열의 가스에 의한 식각 연구가 많이 이루어졌으나 SF₆ 가스를 이용한 식각 연구는 상대적으로 미비하였다. 본 연구에서는 SF₆/Ar 가스를 도입하여 Pt 박막 식각 시에 Cl₂/Ar 가스와 비교 분석하였고, SF₆/Ar 가스를 사용하여 표면 거칠기와 식각률, 프로파일 개선을 가져오게 되었다. 이러한 결과를 가져오게 된 원인으로는 Cl₂/Ar 가스가 Pt와 반응하여 비휘발성 물질을 만드는 반면에, SF₆/Ar 가스는 Pt와 반응하여 휘발성 물질을 만든 것으로 예상되고 이것을 XPS와 SIMS mass analysis, FESEM을 통하여 확인할 수 있었다.

References

1. S.O. Park, C.S. Hwang, H. Cho, C.S. Kang, H. Kang, S. I. Lee and M.Y. Lee, "Fabrication and Electrical Characterization of Pt/BST/Pt capacitors for Ultralarge-Scale Integrated Dynamic Random Access Memory Application", Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 35, 1548, (1996).
2. T. Shibano, K. Nakamura, T. Takenaga and K. Ono, "Platinum etching in Ar/Cl₂ plasmas with a photoresist mask", J. Vac. Sci. Technol. A 17, 799, (1999).
3. W. Pan, C.L. Thio and S.B. Desu, "Relative ion etching damage to the electrical properties of ferroelectric thin films", J. Mater. Res., 13, 362, (1998).
4. H.W. Kim, B.S. Ju, B.Y. Nam, W.J. Yoo, C.J. Kang, T.H. Ahn, J.T. Moon and M.Y. Lee, "High Temperature platinum etching using Ti mask layer", J. Vac. Sci. Technol. A 17(4), (1999).
5. M. Chiang, F. Pan, H. Cheng, J. Liu, S. Chan and T. Wei, "Dry etching of platinum films with TiN mask in an Ar/O₂ helicon wave plasma", J. Vac. Sci. Technol. A 18(1), 181, (1999).
6. C.W. Chung and H.G. Song, "Study on Fence-free Platinum Etching Using Chlorine-based Gases in Inductively Coupled Plasma", J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 11, 294, (1997).
7. T. Yunogami and T. Kumihashi, "Sub-Quarter-Micron Pt Etching Technology Using Electron Beam Resist with Round-Head", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, No. 12B, 6934, (1998).
8. J.H. Kim, S.I. Woo, B.Y. Nam and W.J. Yoo, "Anisotropic Etching Characteristics of Platinum Electrode for Ferroelectric Capacitor", IEEE Transaction on Electron Devices, Vol. 46, No. 5, 1999
9. R.C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64nd ed. (CRC Press, Boca Rotan, (1983).
10. A. Nefedov, S. Fanchenko, S. Sbitnev and M. Heyde, K. Rademann, L. Bartholomaeus, U. Roth and W. Moritz, "Direct Observation of Platinum Etching during the Fluorination of a Pt/LaF₃/Si Structure", Phys. Stat. Sol. (a) 176, 943, (1999).

1. S.O. Park, C.S. Hwang, H. Cho, C.S. Kang, H. Kang,