

## ICP로 식각된 Pt 박막의 표면특성 Surface Properties of the etched Pt thin films by Inductive Coupled plasma

김창일\* 안양대 전기공학과  
권광호 한서대 전자공학과  
김태형 여주전문대 전기과  
장의구 중앙대 전기공학과

Chang-Il Kim\* Dept. of Electrical Eng. Anyang Univ.  
Kwang-Ho Kwon Dept. of Electronic Eng., Hanseo Univ.  
Tae-Hyung Kim Dept. of Electrical Yeojo, Technical College  
Eui-Goo Chang Dept. of Electrical Eng. Chungang Univ.

### Abstract

Generally the high dielectric films, such as PZT( $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ) and BST( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ) have been formed on the Pt thin films. However it is generally known that the dry etching of Pt is difficult because of its chemical stability. So, the dry etching of Pt remains at the preliminary work. Therefore, in this study, Pt etching mechanism was investigated with Ar/Cl<sub>2</sub> gas plasma by using XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) and QMS(Quadrupole mass spectrometry). Ion current density was measured with Ar/Cl<sub>2</sub> gas plasma by using single Langmuir probe. XPS results showed that the atomic % of Cl element on the etched Pt sample increased with increasing Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>). And QMS results showed that the increase of Ar partial pressure in the plasma resulted in the improvement of Cl<sub>2</sub> dissociation and Cl radical formation and simultaneously the increase of ion bombardment effects.

### I. 서 론

반도체 집적회로 제조기술의 급속한 발전은 Giga Bit급 DRAM의 실현을 앞두고 있다. 이에 따라 축적 전하량의 확보가 중요한 과제로 대두되고 있다. 축적 전하량의 확보를 위한 가장 유력한 기술은 BST( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ )<sup>1</sup>, STO( $Sr_xTiO_3$ )<sup>2</sup> 등의 고유전율 박막에 의한 커패시터(capacitor)를 제작하는 것이다. 이러한 고유전율 박막이 고유전율 특성을 지니기 위해서는 페로브스카이트(perovskite) 상의 결정 구조를 이루어야 한다. 고유전율 박막이 페로브스카이트 상의 결정 구조를 이루기 위해서는 커패시터의 전극 재료로 사용되는 물질은 결정성이 우수하고 표면이 산화되지 않아야 한다. 이러한 전극 재료로는 SrMoO<sub>3</sub>, Pt, Pd 등이 거론되고 있으나, 이를 중에서 Pt는 화학적으로 안정하고 고유전율 박막의 계면에 저유전율층(산화층)을 형성하지

않고, 뛰어난 결정성을 지니고 있으며, 또한 Pt 위에 고유전율 박막을 형성하는 경우 페로브스카이트 상의 고유전율 박막을 제작할 수 있는 우수한 전극재료로 각광을 받고 있다. 그 결과 Pt를 전극재료로 하는 고유전율 박막의 형성에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 이러한 고유전율 박막을 DRAM(Dynamic random access memory)에 적용하기 위해서는 고유전율 박막/Pt 구조의 가공 기술, 즉 식각기술의 확보가 수반되어야 한다. 최근 Pt 식각에 관한 연구<sup>3,4</sup>가 수행되고 있으나, 아직 Pt의 식각기술은 많은 문제점을 안고 있다.

본 연구에서는 ICP 식각장비를 이용하여 Pt 식각기술을 개발하기 위하여 먼저 Pt 식각의 메커니즘을 규명하고자 한다. 이를 위하여 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 플라즈마의 이온 밀도의 척도로서 이온 전류 밀도를 single Langmuir probe를 이용하여 측정하였고, Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 플라즈마 하

에서 일어나는 Pt 식각의 메카니즘을 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 및 QMS(Quadrupole mass spectrometry)를 이용하여 연구하였다.

## II. 실험

본 실험을 위하여 1~30 Ω.cm의 비저항을 갖는 p형, 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판을 1 : 4의  $H_2SO_4$  :  $H_2O_2$  및 10 : 1의  $H_2O$  : HF 용액과 탈이온수(De ionized water)로 세척한 후 420 °C에서  $SiH_4$  및  $O_2$  가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition)으로 600 nm의 TEOS(TetraEthyl OrthoSilicate)막을 증착하였다. TEOS막을 증착 시킨후 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 Pt target을 사용하여 200-300 nm 두께의 Pt 박막을 스퍼터링(sputtering)하여 시료를 제작하였다.

Pt 박막의 식각은 ICP 식각장비를 이용하여 식각가스로는 Ar과  $Cl_2$  가스 혼합비를 0, 0.1, 0.2, 0.6, 0.9, 1로 변화하면서 식각하였고, 이때 DC bias는 125 volt를 유지하였다. 또한 ICP source power는 200-600 watts까지 변화하면서 실험하였다. Pt 박막을 플라즈마 식각한 후 시료의 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 200R XPS로 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (Ep)를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 Ep=20 eV로 수행하였다. Balzers 사의 QMG/E 125인 QMS 장비에 의한  $Cl$ ,  $Cl_2$  레디컬 밀도(radical density) 측정은 반응로 벽(wall)에 differential pumped system과 1mm-diameter의 hole을 부착하여 10mTorr 하의 플라즈마 형성시에도 QMS가 부착된 port는  $10^{-5}$  Torr 이하를 유지할 수 있었다.

## III. 결과 및 검토

그림 1은 Ar/ $Cl_2$  가스 혼합비를 변화시키면서 식각된 Pt 시료의 표면에서 검출되는 원소의 atomic %를 나타낸 것이다. 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 Ar 유량이 증가함에 따라 시료의 표면에서 검출되는 Cl 원소의 량은 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. Ar/(Ar+ $Cl_2$ )가 0.62 이하에서는  $Cl_2$ 의 유량이 증가함에도 불구하고 시료의 표면에서 검출되는 Cl 원소의 량이 감소하는 경향을 보인다. 또한 시료에서 검출되는 C와 O는 시료를 식각후 대기 노출에 따른 결과로 해석된다.

그림 2는  $Cl_2$ 와 Ar으로 이루어진 가스 혼합의 조성비에 따른 Cl(AMU=35),  $Cl_2$ (AMU=70)의 비를 나타낸 것으로 동일한 inductive power, bias voltage에서 plasma chemistry 만의 변화에 따른 plasma 내 Cl,  $Cl_2$  레디컬의 변화를 나타내었다. 그림 2에서 알 수 있는 바와 같이 Ar/(Ar+ $Cl_2$ )가 0.9까지 증가함에 따라 Cl 레디컬은 3.4-4.0으로 크게 변화되지 않았으나,  $Cl_2$  species는 크게 감소됨을 알 수 있다. 이는 Ar의 유량의 증가로 인하여 Cl 레디컬로 분해가 촉진됨을 알 수 있다. 따라서 Ar/(Ar+ $Cl_2$ )가 0.9인 경우에는 대부분의  $Cl_2$  가 Cl 레디컬로 분해함을 알 수 있다. Ar/ $Cl_2$  가스 플라즈마에 의한 Pt 식각 반응 중 시료 표면에서의 화학적인 반응은 Cl 레디컬이 주도하게 되므로 식각 반응을 증대시키기 위해서는 Ar의 유량이 증가되어야 함을 의미한다.

그림 3은 Ar 가스만을 사용하여 식각한 시료에서 추출한 Pt narrow scan 스펙트럼(spectrum)을 나타낸 것이다. 시료 표면에 존재하는 Pt는 2가지 결합상태로 구성되어 있음을 알 수 있다. 먼저 결합 에너지가 71 eV 및 약 74.5 eV에서 elemental Pt 4f 피크가 존재함을 알 수 있다. Pt는 화학적으로 안정하여 산화가 용이하지 않는 물질로 알려져 있으나 본 실험결과에서는 플라즈마 식각후 Pt의 표면에서는 다량의 산소가 검출되었는데, 이는 Pt의 표면이 플라즈마에 노출됨에 따라 활성화된 결과로 추정된다.

Ar/(Ar+ $Cl_2$ ) ratio 변화에 따른 Pt 4f 스펙트럼의 변화를 그림 4에 나타내었다. Ar/(Ar+ $Cl_2$ ) 비가 0, 0.2, 및

1인 경우에는 Pt 4f 스펙트럼이 완전히 일치하였으나, Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 비가 0.62인 경우에만 약간 변화되었다. Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)비가 0, 0.2 및 1인 경우에는 Pt 4f 스펙트럼이 완전히 일치한다는 사실은 시료의 표면에 Cl원소는 거의 존재하지 않음을 의미한다. 이는 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)비가 낮은 경우 플라즈마 내에 공급되는 Cl<sub>2</sub>가 플라즈마 내에서 충분히 분해되지 않은 결과로 해석된다. 그러나 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)비가 0.62인 경우에는 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 elemental Pt 4f 피아크에서 약 1.8 eV가 높은 결합 에너지에서 또 다른 2개의 피아크가 존재함을 알 수 있다. 이들은 Cl 관련된 Pt 4f 피아크인 것으로 판단된다. 왜냐하면 일반적으로 Cl의 경우 O에 비하여 electronegativity가 더 크므로 Pt-Cl 결합은 Pt-O 결합보다 더 높은 결합 에너지에서 검출되는 것이다. Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 비가 0.62 인 경우에만 Pt-Cl 결합이 검출되는 것은 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 비가 0.62 인 경우에 Cl<sub>2</sub>가 대부분 Cl 래디컬로 분해되고 이렇게 형성된 Cl 래디컬이 Pt와의 화학적 반응에 참여한 결과로 해석된다.

그림 5는 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)비 변화에 따른 Cl 2p 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5에서 나타난 바와 같이 약 198 eV에서 Pt-Cl 결합에 의한 피아크와 200 eV에서 산화된 Cl 2p 피아크가 검출되었다. 또한 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 비가 0.62에서 Cl 2p의 atomic %가 급증하였다. 이는 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 비가 0.62 인 경우 시료에서 검출되는 Cl의 량이 크게 증가함을 의미하며, 이는 그림 1의 결과와 일치한다. 한편 Ar의 유량이 증가함에 따라 약 198 eV에서에서 검출되는 Pt-Cl 결합에 의한 피아크가 상대적으로 크게 증가함을 보인다. 이는 Pt-Cl 결합의 경우에는 플라즈마 내에서 Ar의 유량이 증가함에 따라 Cl<sub>2</sub>가 더 많이 분해되어 더 많은 Cl 래디컬이 형성되어 Pt와의 반응에 참여하게 된다. 한편, 산화된 Cl 2p의 경우, 시료가 식각됨에 따라 산소와 반응하여 형성된 결합으로 산화된 Cl 2p의 량은 크게 변화되지 않은 것으로 판단된다.

Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 비의 변화에 따른 Pt의 식각속도 변화를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에 나타난 바와 같이

Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 비가 증가함에 따라 Pt의 식각속도는 증가함을 알 수 있다. Ar의 유량이 증가함에 따라 플라즈마 내에서 Cl<sub>2</sub>가 더 많이 분해되어 Pt의 식각에 참여할 수 있는 Cl 래디컬의 량이 증가한 결과로 해석된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 플라즈마를 이용하여 Pt를 식각하는 경우 일어나는 식각반응을 XPS를 이용하여 연구하였다. 또한 식각 가스 구성비 및 ICP source power의 변화에 따른 플라즈마의 변화를 QMS를 이용하여 조사하였다. XPS 분석 결과로 부터 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 비가 0.62 인 경우에 시료의 표면에서 검출되는 Cl 원소의 량이 가장 많이 검출됨을 보였으며, 이 때 Pt-Cl 결합이 형성됨을 확인하였다. QMS의 실험 결과는 식각 가스 내에 Ar 가스의 공급량이 증대됨에 따라 플라즈마 내에서 Cl<sub>2</sub>가 더 많이 분해되어 Cl 래디컬을 형성함을 말해준다. 이는 Ar의 유량이 증가함에 따라 Pt의 식각에 참여할 수 있는 Cl 래디컬의 량이 증가하여 Pt의 식각속도가 증가함을 확인하였다. 따라서 Ar의 유량 증가는 이온전류밀도의 증가를 초래함을 확인하였다. 따라서 Ar의 유량 증가는 플라즈마 내의 Cl 래디컬의 증가 및 physical bombardment 효과의 증가로 인한 결과로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Koyama, et al., IEDM, pp.823-824 (1991)
2. T. Sahuma, et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 57, No.23, pp.2431-2433 (1990)
3. S. Yokoyama, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp.767-770 (1995)
4. 芝野照夫 等, 第63卷, 第11号, pp.1139-1142 (1994)
5. 양정승 등, 한국전공학회논문지, Vol. 5, No. 3, pp.263-267 (1996)

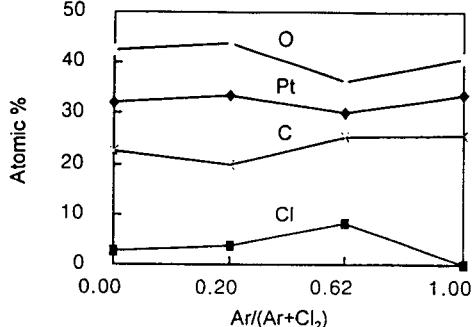


그림 1. Ar/(Ar+Cl₂) 혼합비에 따른 atomic %의 변화.

Fig. 1. The changes of atomic % with Ar/(Ar+Cl₂) gas mixing ratio.

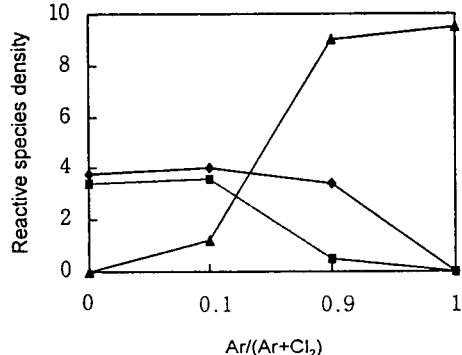


그림 2. Ar/(Ar+Cl₂) 혼합비에 따른 reactive species 밀도의 변화.

Fig. 2. The changes of reactive species density with Ar/(Ar+Cl₂) gas mixing ratio.

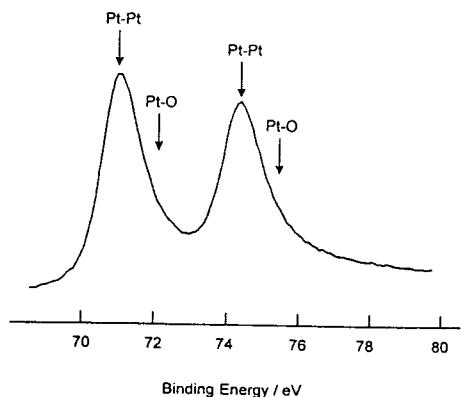


그림 3. Ar 가스를 사용하여 식각된 시료 표면에서 Pt의 결합상태.

Fig. 3. The binding states of Pt in the surface of the etched sample using Ar gas only.

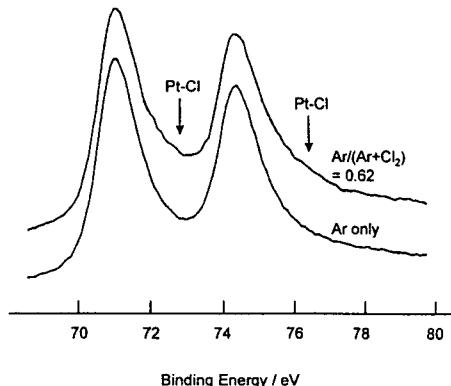


그림 4. 가스 조성비에 따른 Pt의 결합상태 변화.

Fig. 4. The changes of binding states of Pt with the gas composition ratio.

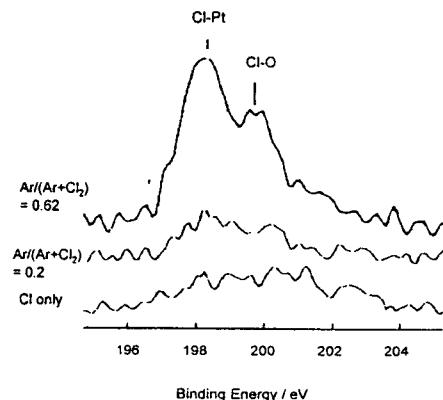


그림 5. 가스 조성비에 따른 Cl 2p 스펙트럼의 변화.

Fig. 5. The changes of Cl 2p spectra with the gas composition ratio.

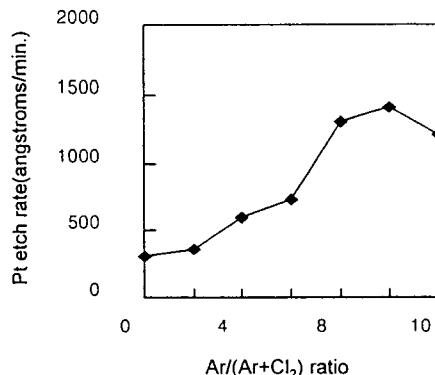


그림 6. 가스 조성비에 따른 Pt의 식각속도.

Fig. 6. The etch rate of Pt with the gas composition ratio.