MICP를 이용한 Platinum 건식 식각 특성에 관한 연구

김 진 성°, 김 정 훈, 김 윤 태, 주 정 훈*, 황 기 웅
서울대 전기공학부, 군산대 재료공학과*

A Study on the Properties of Platinum Dry Etching using the MICP

Kim Jin Sung, Kim Jung Hun, Kim Youn Taeg, Jung Hoon Joo*, Ki Woong Whang
Seoul Natl. Univ., KunSan Univ.*

Abstract

The properties of Platinum dry etching were investigated in MICP(Magnetized Inductively Coupled Plasma). The problem with Platinum etching is the redeposition of sputtered Platinum on the sidewall. Because of the redeposits on the sidewall, the etching of patterned Platinum structure produce feature sizes that exceed the original dimension of the PR size and the etch profile has needle-like shape.[1] Generally, Cl_2 plasma is used for the fence-free etching.[1][2][3] The main object of this study was to investigate a new process technology for the fence-free Pt etching. Platinum was etched with Ar plasma at the cryogenic temperature and with Ar/SF_6 plasma at room temperature. In cryogenic etching, the height of fence was reduced to 20% at -190℃ compared with that of room temp., but the etch profile was not fence-free. In Ar/SF_6 Plasma, chemical reaction took part in etching process. The trend of properties of Ar/SF_6 Plasma etching is similar to that of Cl_2 Plasma etching. Fence-free etching was possible, but PR selectivity was very low. A new gas chemistry for fence-free Platinum etching was proposed in this study.

1. 서 론

고밀도 집적회로의 발달에 따라 DRAM이나 FRAM의 커패시터에 고유전율을 갖는 BST, PZT와 같은 물질의 사용이 필요하게 되었다. 그런데 BST, PZT는 산소 분위기에서의 고온 공정을 필요로하고 있으며 이런 공정 조건에서 견딜 수 있는 Pt와 RuO_2가 새로운 전극물질로 연구되고 있다. 그러나 Pt는 화학적으로 안정한 물질로 volatile한 식각 부산물을 형성하기가 어렵고 그 식각 과정이 주로 스퍼터링에 의존한다. 따라서 스퍼터된 Pt 입자들이 다시 Pt와 PR에 재증착(redeposition)되어 PR로 정의된 면적보다 더 큰 형상식각 결과를 가져오고 PR의 측면에 증착된 Pt는 PR을 제거(strip)한 후에도 남게 되어 fence를 형성하게 된다.[1] Cl_2 플라즈마를 이용하여 fence free 구조를 얻을 수 있다고 알려져 있다.[1][2][3] 본 논문에서는 fence-free 식각을 얻기 위하여 두 가지 방향에서 그 방법을 모색하였다. 우선 Ar 플라즈마를 이용하여 기판의 온도를 극저온으로 유지하며 식각을 수행하였다. 화학반응이 포함된 식각의 경우, -100℃ 이하의 극저온에서 SF_6 가스를 이용한 실리콘 식각시 PR과의 선택도가 상온에 비하여 상당히 개선된다고 알려져 있다.[4] 또한 얇은 PR을 사용하여 fence-free 식각에 성공한 사례도 보고되어 있다.[5] 따라서 극저온에서 PR의 식각 속도가 저하되어 얇은 PR을 사용할 수 있다면 PR에 재증착되는 확률을 크게 줄여 fence의 근본 형성 요인인 재증착을 억제하는데 그 목적이 있었다. 한편으로 Ar/SF_6 플라즈마를 이용한 Pt 식각을 수행하였다. Platinum은 PtF_x,[6][7][8] $PtCl_x$, PtS등의 화합물로 결합할 수 있는데 Cl_2 플라즈마가 아닌 SF_6와 Ar의 혼합가스를 이용한 플라즈마에서 fence-free 식각이 가능한지를 확인하였다. Cl_2 플라즈마를 이용한 Pt의 식각의 경우 스퍼터된 Pt 입자가 화합물을 형성하여 쉽게 식각될 수 있는 물질로 변환되고 일단 형성된 fence가 식각되어 fence-free 구조를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.

2. 본 론

(1) 실험장치 및 측정방법

실험은 자화 유도 결합 플라즈마(MICP) 발생장치에서 수행되었다. MICP는 종전의 유도 결합 플라즈마(ICP)에 축방향으로 약자장(수Gauss)을 가한 것으로 전력전달 효율이 좋고 임피던스 매칭이 용이하며 저압에서 동작이 가능한 장점을 가지고 있다. 기판(substrate)은 극저온 냉각을 위해 액체질소를 흘리게 되어 있으며 기판의 온도는 fluoroptic thermometer로 측정하였다. 기저압력(base pressure)는 $\sim 10^{-6}$Torr로 하였다. 그림1은 실험 장비의 개략도이다.

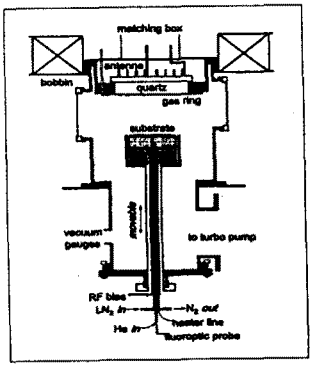

그림 1 실험 장비 개략도

실험에 사용된 시편은 현대전자에서 지원받은 것으로 Si위에 Oxide(MTO)층이 있고 diffusion barrier layer로써 TiN 200Å이 있으며 그 위에 2000Å의 Pt층이 증착된 시료를 사용하였다. pattern 간격은 0.214μm이다. Pt의 식각 속도는 식각 후 단차를 α-step으로 측정하였고 PR의 식각 속도는 nano-spec으로 측정하였다. 본 실험의 목적이 fence free인 형상 식각 결과를 얻는 것이었으므로 형상 식각에 중점을 두었다. 형상 식각 결과는 SEM (Scaning Electron microscope)를 이용하여 관찰하였다.

(2) Ar 플라즈마를 이용한 극저온 식각

극저온 실험에서 기대했던 것은 서론에서 언급했듯이 얇은 PR의 사용가능성을 보는 것이었다. Pt 식각속도는 온도에 의존성이 보이지 않았으며 rf 전력, bias 전압이 증가할수록 식각속도가 증가하였다. 이는 스퍼터링에 의한 식각이라는 점을 고려할 때 예상되었던 결과였다. 그러나 PR의 식각속도는 온도가 낮아질수록 증가하였는데 이는 기존의 극저온에서 PR 식각속도가 저하됨을 관찰했던 화학적 반응에 의한 식각과는 다른 식각과정, 즉 스퍼터링에 의한 식각이라는 점이 그 원인으로 생각된다.

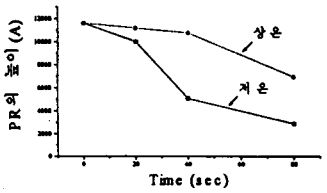

그림 2 시간에 따른 PR의 높이 변화
(상온, -190℃)
rf 500W, bias -120V, 3mTorr

극저온 식각의 경우 식각 초반에 PR의 식각이 크게 진행되며 이는 PR에 재증착되는 Pt 입자의 양을 크게 줄였다.(그림 3) 얇은 PR이 fence의 생성을 억제하는 효과를 확인하였으며 극저온(-190℃)에서 높은 bias 전압(-300V)을 가했을 때 fence가 900Å으로 낮아졌다.(그림4)

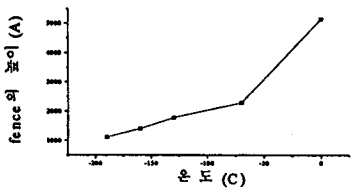

그림 3 온도에 따른 fence의 높이
rf 500W, bias -100V, 3mTorr

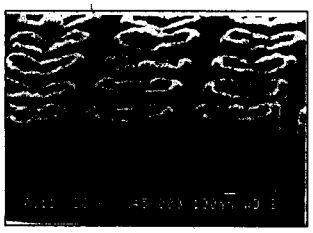

그림 4 극저온에서 높은 bias가
인가되었을때의 식각형상

rf 300W, bias -300V, 3mTorr, -190℃

저온일수록, bias 전압이 증가할수록 fence의 높이가 낮아졌으나 fence-free 식각에는 성공하지 못하였다.

(3) Ar/SF_6 플라즈마를 이용한 Pt 식각

서론에서 언급한 바와 같이 Ar/SF_6 플라즈마를 이용하여 Pt 식각에서 chemical reaction에 의한 fence-free 식각의 가능성을 확인하였다. 우선 Ar/SF_6 플라즈마에서의 식각특성을 조사하였다. 그림 5는 상온에서 가스 혼합 비율에 따른 선택도를 나타낸 것인데 SF_6의 비율이 증가할수록 PR 식각속도가 증가하고 Pt 식각속도가 감소하는 것을 볼 수 있다. PR의 식각속도는 SF_6의 비율 증가에 의해 화학적 반응에 의한 식각이 크게 활성화된 것에 의한 것이다. 반면 Ar 비율 감소에 따른 Pt의 식각속도 감소하는데 이로써 알 수 있는 것은 혼합가스를 사용한 경우에도 실제 식각에서 Ar의 스퍼터링이 중요한 역할을 하고 있다는 것을 보여주는 것이다.

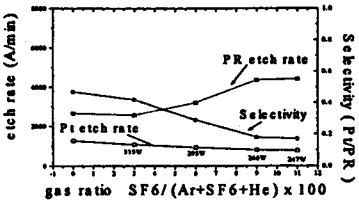

그림 5 Ar/SF_6 혼합비율에 따른 식각속도
rf 500W, bias -120V, 5mTorr

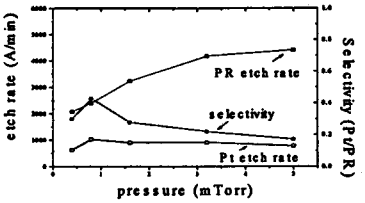

그림 6 압력에 따른 식각속도
Ar:SF_6=26:4, rf 500W, bias -120V

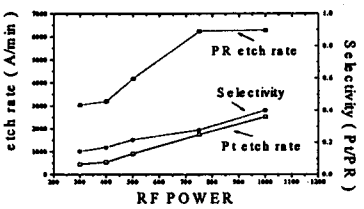

그림 7 rf power에 따른 식각 속도
Ar:SF_6=26:4, , bias -120V, 3.2mTorr

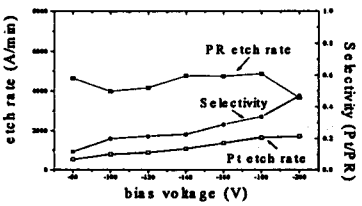

그림 8 bias에 따른 식각속도
Ar:SF_6=26:4, rf 500W, 3.2mTorr

그림6, 그림7, 그림8에서는 압력, rf power, bias 전압을 변화시키며 식각속도를 관찰한 것이다. 선택도가 0.4~0.5까지 개선이 되었다.

그림 9, 그림 10, 그림 11은 rf 500W, bias -180V, 5mTorr, 상온에서 형상 식각을 한 결과이다. 그림 9에서는 Ar만을 이용한 형상 식각 결과이다. etch slope은 크지만 fence의 높이가 ~2900Å으로 높은 것을 볼 수 있다. 그림 10은 Ar 25sccm, SF_6 5sccm의 혼합가스에서 식각을 수행한 결과이다. 그림 9와는 매우 다른 형상을 보이고 있음을 확인할 수 있었다. fence-free인 식각 형상을 보여주고 있으며 대신 etch slope이 48°로 낮아졌다. 이러한 결과는 Cl_2 플라즈마를 이용한 fence-free 식각 특성 경향과 같다. 가스 혼합 비율을 좀 더 세밀하게 변화시키며 식각 형상을 관찰한 결과 SF_6가 전체 가스의 9% 이하인 경우에서는 식각 형상이 Ar 스퍼터에 의한 식각 특성을 보였고, 9% 이상인 경우에는 chemical

reaction이 포함된 식각 특성을 보였다.

그림 9 Ar 30sccm, SF_6 0sccm

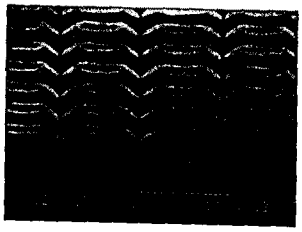

그림 10 Ar 25sccm, SF_6 5sccm

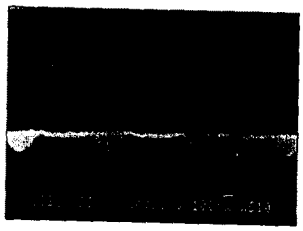

그림 11 Ar 25sccm, SF_6 5sccm
식각 단면

그러나 SF_6는 상온에서 PR을 화학적 반응에 의한 식각을 하므로 낮은 선택도가 문제였다. 저온의 경우에는 Ar 스퍼터에 의한 영향이 지배적으로 작용하여 역시 PR의 선택도가 저하되었다. 특히 선택도가 높은 영역에서는 fence가 모두 생겼다. 선택도 개선과 fence-free 형상 식각은 서로 trade-off 관계가 있는데 이는 SF_6에 의한 화학적 반응의 역할이 Pt에 미치는 만큼 PR에도 미치기 때문이라고 생각된다. 여기서 Ar/SF_6 플라즈마를 이용한 fence-free 식각이 빠른 PR의 erosion에 기인한 것이라고 생각할 수도 있겠으나 chemical reaction에 의한 결과라고 생각할 수 있는 근거가 있다.

그림 12 Ar 플라즈마에 의한
식각

rf 500W, bias -120V, 3mTorr, -190℃

그림12는 Ar로만 식각을 한 결과이다. 이 조건에서 PR의 식각속도는 8000Å/min이고 식각 형상에서 fence의 높이는 1100Å이다. 한편 앞의 그림6은 Ar/SF_6 플라즈마로 식각한 결과인데 PR 식각속도는 4900Å/min이고 fence는 없었다. 물론 두 실험의 조건은 다르지만 PR의 면을 본다면 그림12의 경우가 그림6의 경우보다 PR 식각이 더 빨리 진행되었으므로, fence의 높이가 단지 PR의 높이에만 영향을 받았다면 그림12의 경우가 fence의 높이가 더 낮아야했다. 그러나 결과는 반대였고 이로써 유추해본다면 Ar/SF_6 플라즈마를 이용한 Pt 식각 과정에서 chemical reaction이 참여하여, 식각중에 생성된 fence를 식각했고 그 결과 fence free 식각이 가능하다고 볼 수 있다.

따라서 식각 선택도에 대한 개선보다는 SF_6에 잘 식각되지 않는 새로운 mask 물질을 사용하거나 두께가 두꺼운 PR을 사용하는 방안으로 선택도 문제를 해결할 수 있을 것으로 보인다.

3. 결 론

본 논문에서는 Pt의 Ar 플라즈마를 이용한 극저온 식각과 Ar/SF_6 플라즈마를 이용한 식각에 관하여 연구하였다. 극저온 식각의 경우 낮은 온도에서 fence의 높이가 낮아지는 경향을 볼 수 있었고 bias 전압 역시 fence의 높이에 큰 영향을 주었다. 그러나 완전한 fence-free 식각에는 성공하지 못하였다. Ar/SF_6 플라즈마를 이용하여 1G DRAM에 사용될 수 있는 sub μm로 pattern된 Pt의 형상 식각에서는 chemical recation이 식각 과정에 참여하는 fence-free 식각 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 낮은 PR 선택도가 앞으로 해결해야 할 문제라고 생각된다. 그러나 종래에 Cl_2 플라즈마를 이용한 식각 이외의 다른 가스 chemistry에 대한 연구가 없었던 Pt 식각 분야에서 새로운 방법에 대한 가능성을 충분히 볼 수 있었다.

본 실험은 차세대 반도체 기반기술 사업 연구를 바탕으로 했으며 현대전자의 지원을 받은 것을 밝혀둔다.

4. 참고 문헌

[1] K.R.Milkove, C.X.Wang, "New Insight into the Reactive Ion Etching of Fence-Free patterned Platinum Structure" JVST (1997).
[2] Jpn. J. Appl. Phys. Vol32(1993) pp. 6102-6108
[3] Jpn. J. Appl. Phys. Vol35(1996) pp. 2501-2504
[4] 이석현, 서울대학교 박사 학위 논문
[5] Curtis E. Farrell, "A Reactive Ion Etch Study For Producing Patterned Platinum Structure" Integrated Ferroelectrics (1996)
[6] J. Chem. Thermodynamics (1988) 20, 299-303
[7] J. of Fluorine Chemistry, (1980) 15, 351-352
[8] High Temperature Science (1983) 16, 411-420