

한국전기전자재료학회
'99 추계학술대회 논문집
Ar/Cl₂/N₂플라즈마를 이용한 Pt 박막 식각에서 N₂ Gas의 역할

N₂ Gas roles on Pt thin film etching using Ar/Cl₂/N₂ plasma

류재홍*, 김남훈*, 이원재**, 유병곤**, 장의구*, 김창일*
(Jae-Heung Ryu*, Nam-Hoon Kim*, Won-Jae Lee**, Byong-Gon Yu**, Eui-Goo Chang*, Chang-Il Kim*)

Abstract

One of the most critical problem in etching of platinum was generally known that the etch slope was gradual. therefore, the addition of N₂ gas into the Ar/Cl₂ gas mixture, which has been proposed the optimized etching gas combination for etching of platinum in our previous article, was performed. The selectivity of platinum film to oxide film as an etch mask increased with the addition of N₂ gas, and the steeper etch slope over 75 ° could be obtained. These phenomena were interpreted the results the results of a blocking layer such as Si-N or Si-O-N on the oxide mask. Compositional analysis was carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). Moreover, it could be obtained the higher etch rate of Pt film and steeper profile without residues such as Pt-Cl and Pt-Pt ant the addition N₂ of 20 % gas in Ar(90)/Cl₂(10) plasma. The Plasma characteristic was extracted from optical emissionspectroscopy (OES).

1. 서 론

메모리 소자의 고집적화에 따라서 작은 feature size에서도 커다란 전하량 확보를 위하여 복잡한 구조를 가진 capacitor를 제작하였었다. 그러나 매우 복잡한 공정을 수반하게 되어 한계에 이르렀고, 이러한 공정의 난항을 극복하고자 기존의 capacitor 구조와 관련하여 고유전 물질들이 제안되었다. 이런 강유전체 박막으로 PZT, BST, SBT등이 연구 되어 지고 있다. 이러한 강유전체 박막을 FRAM 및 DRAM에 사용하기 위해서는 perovskite상의 박막을 형성하여야 한다. 이러한 perovskite상의 강유전체막을 형성하기 위해서는 뛰어난 결정성과 barrier 역할을 할 수 있는 재료를 전극으로 사용하여야 한다. 실용적인 강유전체 재료는 산화물로서 그 박막 제작은 수 백 °C에서 공정이 진행되고, 막 형성 중 고에너지의 산소 분자, 원자에 의하여 기판 표면이 산화될 가능성이 커서, 하부 전극에는 산화하기 어려운 금속, 산화하여도 산화물이 도전성을 갖는 금속, 혹은 도전성 산화물 등의 물질을 사용하게 된다.

이런 물질로는 Pt, Pd, Au, Ru, Ir, RuO₂, IrO₂등이 있다. 이들 전극중에서 Pt는 화학적으로 안정하여 강유전체 박막의 계면에 저유전율층(산화층)을 형성하지 않고, 뛰어난 결정성으로 인하여 Pt 전극에 강유전체 박막을 형성하는 경우 perovskite상의 강유전체 박막을 제작할 수 있고, 다른 전극들과 비교하여 매우 낮은 누설전류를 갖는다. 그러나, Pt 박막은 어떠한 식각 가스와의 쉽게 휘발성 물질을 만들지 않는다. 또한 마스크 물질의 sidewall에 원하지 않는 redeposit이 형성되기 때문에 종래의 식각 방법으로는 식각하기가 매우 어렵고 dynamic random access memory(DRAM)의 적용에 고유전체 막의 두께 변화로 인해 capacitance 값의 변화를 가져오게 된다.^[1] 그러므로, 종래의 고밀도 DRAM 및 FRAM 제작을 위해서는 vertical 한 profile과 residue가 없는 식각 기술이 개발되어야 한다. 이를 위해서 많은 연구가 수행되어져 왔다.^[2,3]

본 연구에서는 적절한 식각률을 유지한 상태에서 Vertical한 profile과 residue 없는 식각조건을 확보하기 위하여 Pt 박막을 inductively coupled plasmas(ICP) 장비를 통해 식각하였다. 가스 chemistry는 기존의 연구에서 최적화된 가스 혼합 조건인 Ar(90)/Cl₂(10)에 N₂ 가스의 변화량에 따른 식각특성을 조사하였다. Pt 식각에 있어서 N₂ gas의 역할을 조사하기 위해 XPS와 SIMS 분석을 통하여 식각된 표면을 조사하였다. 또한 식각후에 profile을 SEM 사진을 통해 살펴보았다.

* 중앙대학교 전자전기공학부
(서울특별시 동작구 흑석동 221,
Fax: 02-812-9651 e-mail: cikim@cau.ac.kr)
** 한국전자통신연구원 회로소자기술연구소

2. 실험

본 실험에서는 0.85~1.15 Ω.cm의 비저항을 갖는 p형 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하여 저압 화학증착법(LPCVD : low pressure chemical vapor deposition)으로 2000Å SiO₂막을 증착하였다. Pt막 증착전에 500 Å 두께의 Ti 막을 Pt막과의 접착성을 높이기 위해서 증착하였다. Pt 막의 증착은 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 Pt target을 사용하여 2000Å 두께의 Pt 박막을 스퍼터링(sputtering) 하여 시료를 제작 하였다. 또한 3000Å 두께의 SiO₂막을 PECVD 방법을 통해서 증착하였다. Pt 막과 SiO₂막과의 식각율과 SiO₂에 대한 Pt의 선택비를 조사하기 위해서 두 개의 막을 각각 식각하여 Tencor Model α-step을 사용하여 구하였다. 식각 profile을 살펴보기 위해 Pt 막 위에 500Å 두께의 TiW막을 증착한 후 3000Å 두께의 SiO₂막을 photoresist mask를 통해 pattern하였다. 이런 pattern된 SiO₂막을 mask로 사용하여 Pt를 식각하였다. Pt 박막의 식각은 ICP 장비를 사용하여 식각하였다. 실험조건은 최적화된 조건인 500 W의 rf power, -300 V의 dc bias voltage, 10 mTorr의 chamber 압력 및 40 °C의 기판온도 조건에서 식각하였다. 식각 가스로는 최적화된 Ar(90)/Cl₂(10) 가스에 N₂가스를 0 에서 20%까지 변화시키면서 첨가하여 실험하였다. 식각된 시료는 XPS 와 SIMS를 통해 조사하였다. 또한 식각 profile을 Hitachi S-800 SEM 사진을 통해 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

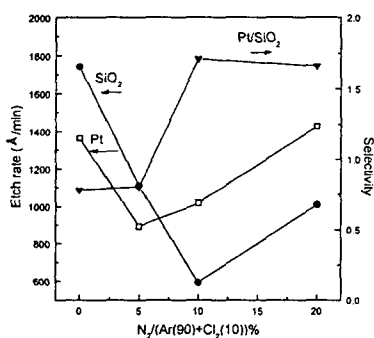


그림 1. N₂ gas 첨가량에 따른 etch rate와 selectivity.

그림 1은 고정된 Ar(90)/Cl₂(10)가스 혼합비에 N₂ 가스의 첨가량을 변화시키면서 식각된 Pt와 SiO₂의 식각율과 선택비를 나타내고 있다. N₂ 가스 첨가에 따른 Pt박막과 SiO₂막과의 식각률 특성은 5, 10% 첨가시 각각 다른 양상을 나타내고 있다.

이는 N₂ 첨가 효과로 간주되며 이를 위한 조사가 이루어 졌다. 또한, N₂ 가스가 20 %첨가되었을 때 Pt의 식각율과 selectivity는 1363Å/min에서1425Å/min으로 0.782에서 1.66으로 각각 증가하였다.

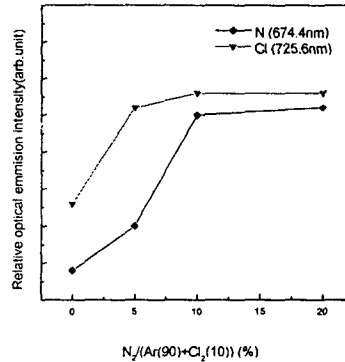


그림 2. N₂ 가스 첨가에 따른 reactive species의 밀도 변화.

그림 2는 OES를 이용하여, 플라즈마 내에 형성되는 radical의 변화를 N₂ 가스의 첨가에 따라 나타낸 것이다. Cl 및 N species 밀도는 Cl₂ 가스의 분압이 감소함에도 불구하고 N₂ 가스 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 5, 10 % 첨가시 Cl radical이 증가하였는데, Pt의 식각율은 5% 첨가시 감소하였다. 이는 Cl radical의 증가가 Pt 식각에 커다란 도움을 주지 못함을 의미한다. 이것은 이전 연구에서도 확인된 바 있다.^[4] 10% N₂ 가스 첨가시 SiO₂막의 식각률 감소는 N₂가스의 영향이 큰 것으로 간주되어 진다. 이에 대한 조사를 XPS 와 SIMS 분석통해 실시 하였다.

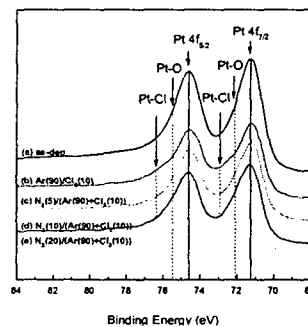


그림 3. N₂ 가스 첨가에 따른 Pt 4f narrow scan spectrum.

그림 3은 Pt 표면에 형성되는 Pt 4f narrow scan spectra 변화를 나타낸 것이다. Pt 4f_{7/2}와 Pt 4f_{5/2} 가

각각 71.2 eV와 74.4 eV의 binding energy에서 검출된다. XPS 분석에 앞서 대기 노출에 의해서 72 eV와 75.4 eV의 binding energy에서 Pt-O에 해당하는 peak가 검출되었다. 그림 3(b)~(d)에서는 Pt-Cl peak에 해당하는 peak 들이 73 eV와 76.4 eV에서 검출되었다. N₂ 가스 20% 첨가시의 XPS spectra인 그림 3(e)에서는 as-dep 상태의 spectra와 정확히 일치한다.

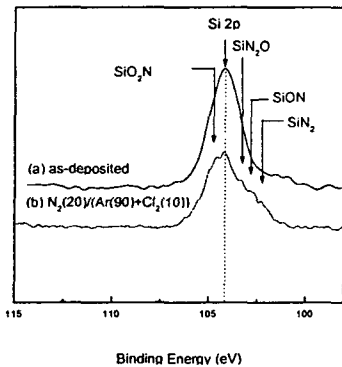


그림 4. N₂ 첨가에 따른 Si 2p의 narrow scan spectra

그림 4는 SiO₂ 표면에 형성되는 Si 2p의 narrow scan spectra 변화를 나타낸 것이다. SiO₂에서의 Si 2p peak은 104.1eV의 binding energy를 갖는다. 그림 5(b)에서 102.8 eV와 103.3 eV의 binding 에너지에 해당하는 SiN_x와 SiO_xN_y의 결합상태가 검출되었다. 이는 SiO₂ 마스크 표면에 SiN_x 및 SiO_xN_y 막이 증착되어 차단막을 생성함으로써 SiO₂막의 식각률을 저하시키고, 따라서 SiO₂에 대한 Pt의 선택비를 향상시켜 주는 결과로 확인된다.

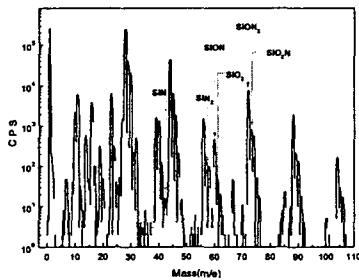


그림 5. N₂ 20% 첨가 시의 SiO₂ 식각 후 mass analysis.

그림 5는 N₂ 20% 첨가 조건을 통해 SiO₂ 식각후의 mass 분석을 나타낸다. 이는 그림 4의 XPS 분석을 더욱 확실히 증명해 주고 있다. 그림 5에서 보이는 바와 같이 SiN₂, SiN, SiON₂, SiO₂N등의 존재 여부

가 확실히 증명되어 지고 있다.



그림 6. N₂ 20% 첨가 조건에서 식각되어진 Pt SEM 사진.

그림 6은 N₂ 20% 첨가 조건으로 식각되어진 SEM 사진으로 약 75° 이상의 식각 profile을 보이고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Pt를 식각하는데 있어 N₂ 가스의 첨가효과를 확인하기 위해서 ICP 장비를 사용하여 식각 하였다. Ar(90)/Cl₂(10)의 고정된 가스 혼합비에서 N₂ 가스 20% 첨가시 Pt의 식각율은 1425 Å/min의 값을 보였고 SiO₂와의 선택비는 1.66의 값을 갖는다. 또한 약 75° 이상의 식각 프로파일을 보인다. 즉 이 조건에서 높은 식각율과 selectivity의 개선, 또한 residue 없는 패턴을 얻을 수 있음을 확인 하였다. 이는 N₂ 가스 첨가의 역할로 간주할 수 있고, SiO₂ 막 위에 Si-N 또는 Si-O-N의 차단막 형성으로 인한 효과로 확인되어진다.

참고 문헌

- [1] S. P. Deornellas, A. Copper., Solid State Technology, August, pp53-56 1998.
- [2] W. J. Nolan, J. H. Hahm, H. W. Kim, C. O. Jung, Y. B. Koh, and M. Y. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 4B, pp.2501-2504, 1996.
- [3] C. W. Chung and H. G. Song, J. Electrochem. Soc., Vol. 144. No. 11, pp.L294-L296, 1997.
- [4] Kwang-Ho Kwon, Chang-Il KIM, Sun Jin Yun, and Geun-Young Yeom, J. Vac. Sci. Technol., A 16(5), pp.2772-2776, 1998.