

論文2000-37SD-7-1

Cl<sub>2</sub>/Ar 유도 결합 플라즈마에서 Pt 박막 식각시 N<sub>2</sub> 가스 첨가 효과(The Effect Of Additive N<sub>2</sub> Gas In Pt Film Etching Using Inductively Coupled Cl<sub>2</sub>/Ar Plasmas)

柳在興\*, 金南勳\*, 張宜久\*, 金昌日\*

(Jae-Heung Ryu, Nam-Hoon Kim, Eui-Goo Chang, Chang-Il Kim)

## 요약

본 연구에서는 Pt 박막을 식각하기 위하여 기존에 최적화된 가스 혼합비인 Cl<sub>2</sub>(10)/Ar(90)에 N<sub>2</sub> 가스를 첨가하여 실험하였다. Cl<sub>2</sub>(10)/Ar(90)의 가스 혼합비에 20 % N<sub>2</sub> 가스 첨가시, SiO<sub>2</sub> 마스크에 대한 Pt 박막의 선택비 향상으로 75° 이상의 식각 프로파일을 얻을 수 있었다. 이는 SiO<sub>2</sub> 마스크 위에 Si-N, Si-O-N 과 같은 차단막 생성을 통한 결과로 확인 되어졌다. SiO<sub>2</sub> 마스크에 대한 Pt 박막의 최대 선택비와 식각률은 각각 1.71 과 1425 Å/min 이다. 이는 Pt-N, Pt-N-Cl과 같은 휘발성 화합물의 생성을 통한 결과로 판단된다.

## Abstract

In this study, the effects of the addition of N<sub>2</sub> gas into the Cl<sub>2</sub>(90)/Ar(10) gas mixture, which has been proposed as the optimized etching gas combination, for etching of platinum was performed. The selectivity of platinum film to SiO<sub>2</sub> film etch mask increased with the addition of N<sub>2</sub> gas, and etch profile over 75° could be obtained when 20 % additive N<sub>2</sub> gas was added. These phenomena were interpreted as the results of a formation of blocking layer such as Si-N or Si-O-N on the SiO<sub>2</sub> mask. The maximum etch rate of Pt film and selectivity of Pt to SiO<sub>2</sub> are 1425 Å/min and 1.71, respectively. These improvements were considered to be due to the formation of more volatile compounds such as Pt-N or Pt-N-Cl.

## I 서론

메모리 소자의 고집적화에 따라, 작은 feature size에서도 커다란 전하량 확보를 위하여 3차원의 복잡한 구조를 가진 커패시터를 제작하였다. 그러나 매우 복잡한 공정을 수반하게 되어 한계에 이르렀고 이러한 공정의 어려움을 극복하고자 고유전 BST((Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>)가 연구되어지고 있다. 한편 4G DRAM 개발과 병행하여 FRAM에 대한 연구가 진행되면서 PZT((Pb,Zr

TiO<sub>3</sub>), SBT((Sr,Bi)Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 등의 강유전체 박막에 대하여 관심이 집중되고 있다. 이러한 강유전체·강유전체 박막을 소자에 사용하기 위해서는 페로브스카이트상의 박막을 형성하여야 한다. 이러한 페로브스카이트상의 강유전체 박막을 형성하기 위해서는 뛰어난 결정성과 장벽 역할을 할 수 있는 재료를 전극으로 사용하여야 한다. 강유전체 재료는 산화물로서 그 박막 제작은 수백 °C에서 공정이 진행되고, 막형성 중 고 에너지의 산소 분자, 원자에 의하여 기판표면이 산화될 가능성이 커져서, 하부 전극에는 산화하기 어려운 금속, 산화하여도 산화물이 도전성을 갖는 금속, 혹은 도전성 산화물 등의 물질을 사용하게 된다. 이러한 전극 물질로는 Pt, Pd, Au, Ru, Ir, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> 등이 있다.<sup>[1]</sup> 이들중에서 Pt

\* 正會員 中央大學校 電氣工學科

(Dept. of Electrical Eng., Chungang Univ.)

接受日字:1999年11月9日, 수정완료일:2000年5月26日

는 화학적으로 안정하여, 강유전체 박막의 계면에 저 유전율(산화층)을 형성하지 않고,<sup>[1,2]</sup> Pt의 뛰어난 결정 성으로 인하여, Pt 박막 위에 강유전체 박막을 형성하는 경우 페로브스카이트상의 강유전체 박막을 제작할 수 있고, 다른 전극물질들과 비교하여 매우 낮은 누설 전류를 갖는다.<sup>[3,4]</sup> 그러나 Pt 박막은 증기압이 매우 낮아 휘발성 식각 부산물을 발생시키지 않는다.<sup>[5]</sup> 또한 마스크 물질의 측벽에 원하지 않는 재증착이 발생하기 때문에 종래의 식각 방법으로 식각하기가 매우 어렵다. 그러므로 장래의 고밀도 DRAM과 FRAM 제작을 위해서는 수직한 형상과 잔류물이 없는 식각 기술의 개발이 요구된다. 이런 목적을 위해서 많은 연구가 수행되어져 왔지만 아직까지 만족할 만한 결과는 얻어지지 않고 있다.<sup>[4,6]</sup> 본 연구에서는 적절한 식각률을 유지한 상태에서 수직형상과 잔류물이 없는 식각 조건을 확보하기 위하여 Pt 박막을 (유도 결합 플라즈마 : ICP) 장비를 사용한 앞선 연구<sup>[7]</sup>에서 최적화된 Cl<sub>2</sub>(10)/Ar(90) 가스 혼합비에 N<sub>2</sub> 가스 첨가량의 변화에 따라 식각하였다. Pt 박막 식각에 있어서 N<sub>2</sub> 가스의 역할을 조사하기 위해 XPS와 SIMS 분석을 통하여 식각된 표면을 조사하였다. 식각 후에 형상을 SEM 사진을 통해 확인하였다.

## II. 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 2000 Å SiO<sub>2</sub>막을 증착하였다. Pt 박막을 증착하기 전에 500 Å 두께의 Ti막을 Pt막과의 접착성을 높이기 위해서 증착하였다. Pt 막의 증착은 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr분위기 하에서 Pt 타겟을 사용하여 2000 Å 두께의 Pt 박막을 스퍼터링(sputtering) 하여 시료를 제작하였다. 또한 3000 Å 두께의 SiO<sub>2</sub>막을 PECVD 방법을 통해서 증착하였다. Pt막과 SiO<sub>2</sub>막의 식각률과 SiO<sub>2</sub>막에 대한 Pt막의 선택비를 조사하기 위해서 두 개의 막을 각각 식각하여 α-step(Tencor Model)을 사용하였다. 식각 형상을 살펴보기 위해 Pt막 위에 500 Å 두께의 TiW막을 증착한 후 3000 Å 두께의 SiO<sub>2</sub>막을 PR 마스크를 통해 패턴 하였다. 이런 패턴된 SiO<sub>2</sub>막을 마

스크로 사용하여 Pt막을 식각하였다. 패턴된 선폭은 0.6~1.2 μm이다. Pt 막의 식각은 ICP 장비를 사용하여 식각하였다. 실험조건은 최적화된 조건인 500 W의 rf 소오스 전력, -300 V의 dc 바이어스 전압, 10 mTorr의 반응로 압력 및 40 °C의 기판 온도에서 식각가스로 최적화된 Cl<sub>2</sub>(10)/Ar(90) 가스혼합비에 N<sub>2</sub>가스를 0에서 20 % 까지 첨가량을 변화시키면서 실험하였다. 식각된 시료표면의 화학적인 결합상태는 XPS와 SIMS를 이용하여 분석하였다. 플라즈마 특성을 추출하기 위해 OES 분석을 수행하였고, 식각 형상을 SEM 사진으로 확인하였다.

## III. 결과 및 고찰

그림 1은 고정된 Ar(90)/Cl<sub>2</sub>(10)가스 혼합비에 N<sub>2</sub> 가스의 첨가량을 변화시키면서 식각된 Pt와 SiO<sub>2</sub>막의 식각률과 선택비를 나타내고 있다. Pt 박막의 식각률은 5 % 첨가되었을 때 최소값을 나타낸 반면 SiO<sub>2</sub>막의 식각률은 10 % 첨가되었을 때 나타난다. 이러한 N<sub>2</sub> 가스 첨가에 따른 식각률 저하는 Ar중의 분압 감소에 따른 ion 밀도 감소에 기인하는 것으로 추정된다. 그러나 20 % 첨가되었을 때 Pt막의 식각률과 SiO<sub>2</sub>막에 대한 선택비는 1363 Å/min에서 1425 Å/min으로 0.782에서 1.66으로 각각 증가하였다.

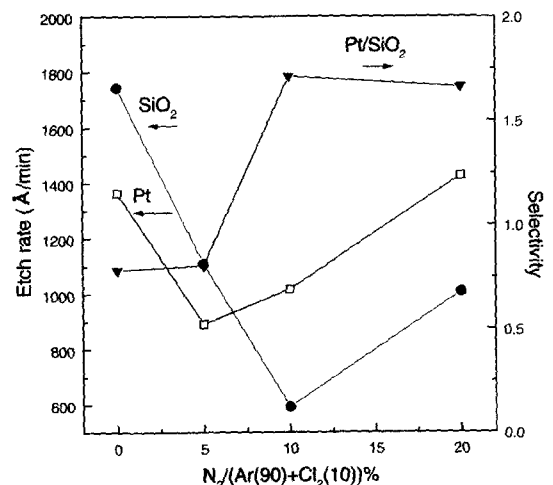


그림 1. N<sub>2</sub> 가스 첨가에 따른 Pt 박막과 SiO<sub>2</sub> 박막의 식각률과 SiO<sub>2</sub>에 대한 Pt 박막의 선택비  
Fig. 1. Etch rate of Pt and SiO<sub>2</sub> and selectivity of Pt to SiO<sub>2</sub> as a function of additive N<sub>2</sub> gas.

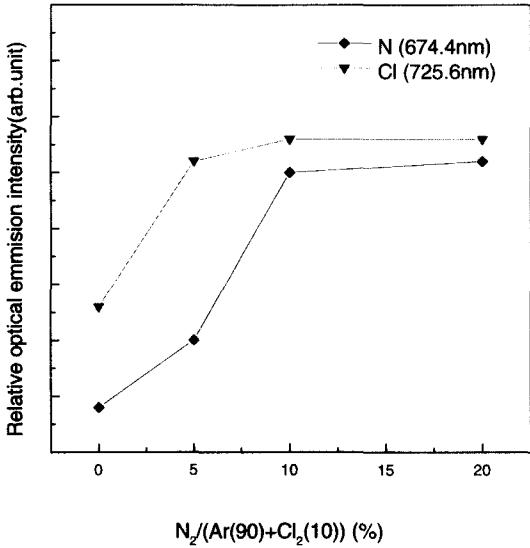


그림 2.  $N_2$  가스 첨가에 따른 반응성 플라즈마종  
Fig. 2. Relative plasma species as a function of additive  $N_2$  gas.

그림 2는 그림1의 식각률 변화의 원인을 알아보기 위해 OES를 이용하여 플라즈마 내에 형성되는 라디칼 밀도의 변화를  $N_2$  가스의 첨가에 따라 나타낸 것이다. Cl 및 N 라디칼 밀도는 비록  $Cl_2$  가스의 분압이 감소함에도 불구하고,  $N_2$  가스의 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 5% 첨가시 N 과 Cl 라디칼이 증가하였는데도 Pt와  $SiO_2$ 막의 식각률은 감소하였다. 이는 Ar 종의 분압 감소에 의한 것과 Cl 라디칼이 Pt 식각에 미치는 영향이 크지 못함을 의미한다.  $SiO_2$ 막의 식각률 감소는 역시 Ar종의 분압 감소와 N 라디칼의 증가 영향으로 간주된다. 10%  $N_2$  가스 첨가시 Pt 막의 식각률은 증가하는데, 이는 Ar종 분압의 감소에도 불구하고 N 라디칼의 급격한 증가에 의한 결과로 해석되는데, 이는 Pt와의 휘발성 화합물의 생성을 가정할 수 있겠다. 또한  $N_2$  가스의 첨가는  $O_2$  가스의 첨가에 따른 ion 전류 밀도의 감소보다 비교적 작게 감소한다.<sup>[8]</sup> 이러한 이온 전류 밀도가 작게 감소하는 영향을 받는 것으로 추정된다.  $SiO_2$  막의 식각률 감소는  $N_2$  가스의 영향이 큰 것으로 간주된다. 20% 첨가시 Pt막의 식각률의 증가는 많은 N 라디칼의 영향으로 판단된다.  $SiO_2$ 막의 식각률 증가는 N 라디칼이 더 이상 증가하지 않기 때문으로 판단된다.

그림 3은  $N_2$  가스 첨가량의 변화에 따라 식각된 Pt 표면의 XPS 분석에 의한 relative atomic percentage를

보여주고 있다. XPS 분석은 식각된 Pt 표면의 화학적인 반응을 조사하기 위해 수행하였다. Pt와 Cl의 atomic percentage는 20%의  $N_2$  가스 첨가시에 최소값을 나타낸다. 이는 식각률이 가장높이 나타나는 그림 1의 결과와 일치된 결과를 보여주고 있다.

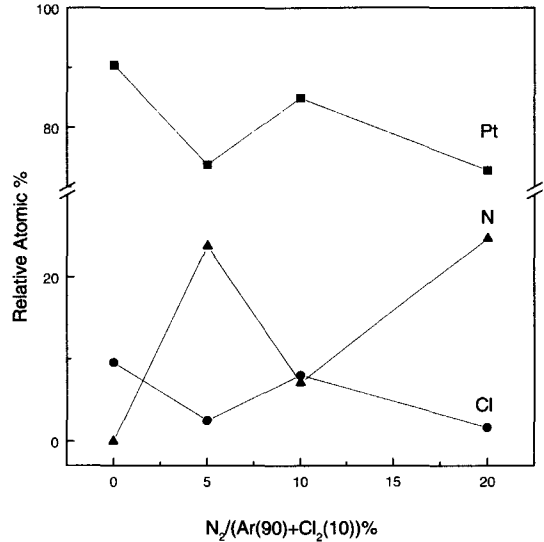


그림 3.  $N_2$  가스 첨가에 따른 식각후 표면 relative atomic percentages  
Fig. 3. Relative atomic percentages as a function of additive  $N_2$  gas.

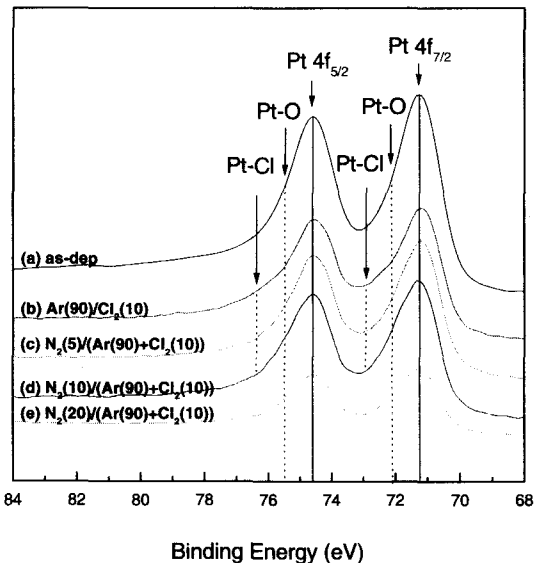


그림 4.  $N_2$  가스 첨가에 따라 식각된 Pt 표면의 Pt 4f narrow scan 스펙트럼  
Fig. 4. Pt 4f narrow scan spectra of etched Pt surface as a function of additive  $N_2$  gas.

그림 4는 Pt 표면에 형성되는 Pt 4f narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. Pt 4f<sub>7/2</sub>와 Pt 4f<sub>5/2</sub> 가 각각 71.2 eV와 74.4 eV의 binding energy에서 검출된다. XPS 분석에 앞서 대기에 노출로 72 eV와 75.4 eV의 binding energy에서 Pt-O에 해당하는 피크가 검출되었다. 그림 4(b)~(d)에서는 73 eV 와 76.4 eV의 binding energy에서 Pt-Cl에 해당하는 피크가 검출되었다. 하지만 그림 4 (e) 에서는 as-dep. 상태의 스펙트럼과 틀려진 부분이 검출되지 않았다. 이는 앞선 조건에서의 Pt-Cl 결합을 이루는 막의 제거를 뜻한다. 즉 N 라디칼의 영향으로 휘발성 화합물의 생성을 이루어 Pt-Cl 막을 제거하여 식각률의 도움을 주는 것으로 간주되나 XPS 분석으로는 그런 표면 결합은 검출 되지 않았다.

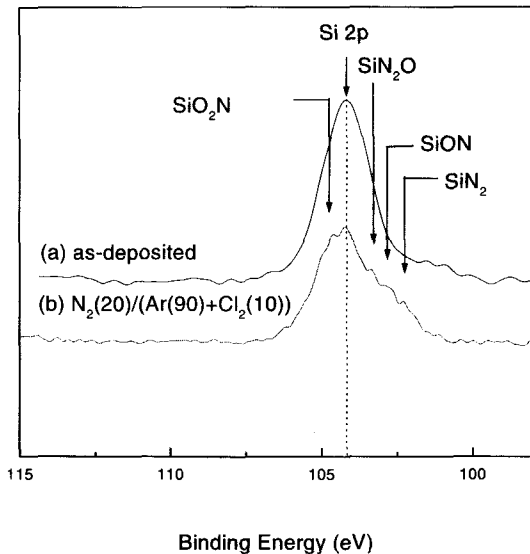


그림 5. N<sub>2</sub> 20% 첨가로 식각된 SiO<sub>2</sub> 표면의 Si 2p narrow scan 스펙트럼  
 Fig. 5. Si 2p narrow scan spectra of the etched SiO<sub>2</sub> surface at 20 % additive N<sub>2</sub> gas.

그림 5는 SiO<sub>2</sub> 표면에 형성되는 Si 2p의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. SiO<sub>2</sub> 에서의 Si 2p 피크는 104.1eV의 binding energy를 갖는다. 그림 5(b)에서 102.8 eV와 103.3 eV의 binding 에너지에 해당하는 SiN<sub>x</sub> 와 SiON<sub>x</sub>의 결합상태가 검출되었다. SiO<sub>2</sub> 마스크와 N 라디칼이 작용하여 SiN<sub>x</sub> 와 SiON<sub>x</sub> 같은 차단막을 생성함으로써 SiO<sub>2</sub>에 대한 Pt의 선택비를 향상시켜 주는 결과로 판단된다.

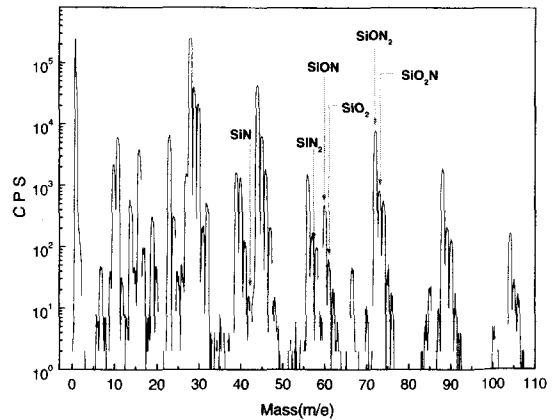


그림 6. N<sub>2</sub> 20% 첨가로 식각된 SiO<sub>2</sub> 표면에서 SIMS에 의한 질량분석  
 Fig. 6. Mass analysis of the etched SiO<sub>2</sub> film at 20 % additive N<sub>2</sub> gas by SIMS.

그림 6은 N<sub>2</sub> 20% 첨가조건을 통해 SiO<sub>2</sub>막 식각후의 SIMS에 의한 질량 분석 결과를 나타낸다. 그림 6에서 보이는 바와 같이 SiN<sub>2</sub>, SiN, SiON<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>N등의 존재 여부를 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 그림 5의 XPS 분석결과를 확인시켜 주었다.

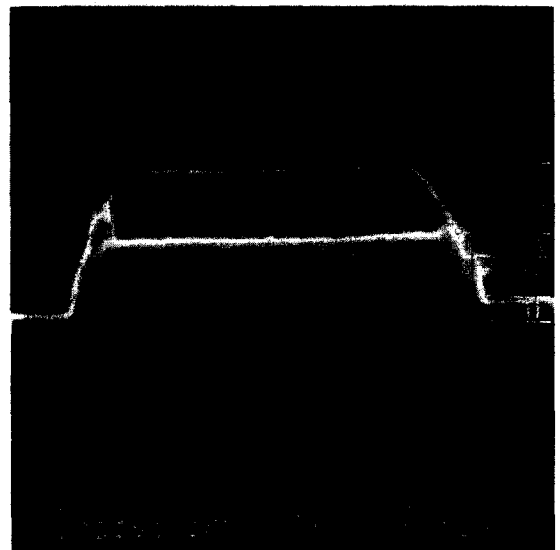


그림 7. N<sub>2</sub> 20% 첨가조건에서 식각된 Pt 박막의 SEM 단면사진  
 Fig. 7. The cross sectional SEM photograph of etched Pt film at 20 % additive N<sub>2</sub> gas.

그림 7은 가장 높은 식각률과 비교적 높은 SiO<sub>2</sub>막과의 선택비를 갖으며 어떠한 Pt-Cl 결합도 검출되지

지 않은  $N_2$  20 % 첨가 조건으로 식각되어진 SEM 사진으로 잔류물이 없는 약  $75^\circ$  이상의 식각 형상을 보이고 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 Pt박막을 식각하는데 있어  $N_2$ 의 역할을 규명하기 위해서 ICP 장비를 사용하여 식각 하였다.  $Cl_2(10)/Ar(90)$ 의 고정된 가스 혼합비에서  $N_2$  가스 첨가에 따라 Pt 와  $SiO_2$  막의 식각률 양상이 다르게 나타났는데 이는 N 라디칼의 영향으로 Pt와의 보다 휘발성 화합물의 생성이 예상되어 지며  $SiO_2$ 막과는  $SiN_x$   $SiO_xNy$  결합의 차단막 형성을 통하여 식각률 감소의 역할을 하는 것으로 확인되었다. 20 %  $N_2$  가스 첨가시 Pt의 식각률은  $1425 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었고  $SiO_2$ 와의 선택비는 1.66의 값을 갖는다. 또한 약  $75^\circ$  이상의 식각 프로파일을 보인다. 그러나 앞으로 보다 명확한  $N_2$  가스의 역할을 확인하기 위하여 QMS 분석을 통한 Pt와의 휘발성 화합물의 생성 확인과 single Langmuir probe를 통한 이온 전류 밀도 측정이 요구되어 진다.

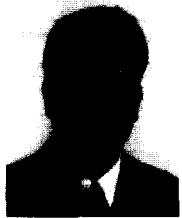
#### 참 고 문 헌

- [1] D. E. Kotecki, "High-K Dielectric Materials for DRAM Capacitors," Semiconductor International, pp. 109-116, 1996.
- [2] H. N. Al-shareef, D. Dimos, B. A. Tuttle, and M. V. Raymond, "Metalization Schemes for dielectric thin film capacitors," J. Mat. Res., Vol. 12, No. 2, pp. 347-354, 1997.
- [3] S. O. Park, C. S. Hwang, H. J. Cho, C. S. Kang, H. K. Kang, S. I. Lee and M. Y. Lee, "Fabrication and Electrical Characterization of  $Pt/(Ba,Sr)TiO_3/Pt$  Capacitors for Ultralarge-Scale Integrated Dynamic Random Access Memory Applications," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, part 1, No. 2B, pp. 1548-1552, 1996.
- [4] W. J. Yoo, J. H. Hahm, H. W. Kim, C. O. Jung, Y. B. Koh, and M. Y. Lee, "Control of Etch Slope during Etching of Pt in  $Ar/Cl_2/O_2$  Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 4B, pp. 2501-2504, 1996.
- [5] K. Nishikawa, Y. Kusumi, T. Oomori, I. Hanazaki and K. Namba, "Platinum Etching and Plasma Characteristics in RF Magnetron and Electron Resonance Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, part 1, No. 12B, pp. 6102-6108, 1993.
- [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, pp. L294-L296, 1997.
- [7] Kwang-Ho Kwon, Chang-Il Kim, Sun Jin Yun, and Geun-Young Yeom, "The etching properties of Pt thin films by inductively coupled plasma," J. Vac. Sci. Technol., A 16(5), pp. 2772-2776, 1998.
- [8] H. S. Kim, Y. J. Lee, and G. Y. Yeom, "Silicon trench etching using inductively coupled  $Cl_2/O_2$  and  $Cl_2/N_2$  plasmas," The Journal of Korean Vacuum Science & Technol., Vol. 2, No. 2, pp. 122-132, 1998.

## 저 자 소 개

## 柳 在 興(正會員)

1971년 3월 20일생. 1997년 8월 중앙대학교 전기공학과 졸업(공학사). 2000년 2월 중앙대학교 대학원 전기공과 졸업(공학석사). 현재 삼성전자 재직중. 주관심분야 : 반도체 식각 공정 및 플라즈마 응용연구



## 金 南 勳(正會員)

1974년 5월 17일생. 1997년 2월 중앙대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1999년 2월 중앙대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정 재학중 (반도체 공학 전공). 주관심분야 :

Plasma Etching, Plasma Induced amage.



## 張 宜 久(正會員)

1943년 3월 9일생. 1972년 2월 중앙대학교 전기공학과 졸업. 1975년 2월 중앙대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1983년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1987년 1월~1988년 1월 Arrizona 주립대학 연구교수. 현재 중앙대학교 전자전기공학부 교수. 주관심분야 : 반도체 소자 특성, CMP, 플라즈마 식각

## 金 昌 日(正會員) 製37卷 SD編 第4號 參照