

ICP에 의한 BCl_3/Cl_2 플라즈마 내에서 Pt박막의 식각특성

11-10-9

Properties of the Pt Thin Film Etching in BCl_3/Cl_2 gas by Inductive Coupled Plasmas

김창일*, 권광호**

(Chang-Il Kim*, Kwang-Ho Kwon**)

Abstract

The inductively coupled plasma (ICP) etching of platinum with BCl_3/Cl_2 gas chemistry has been studied. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate the chemical binding states of the etched surface. The plasma characteristics was extracted from optical emission spectroscopy (OES) and a single Langmuir probe.

In the case of Pt etching using BCl_3/Cl_2 gas chemistries, the result of OES and Langmuir probe showed the increase of Cl radicals and ion current densities in the plasmas with increasing Cl_2 gas ratio. At the same time, XPS results indicated that the intensities of Pt 4f decreased with increasing Cl_2 gas ratio. The decrease of Pt 4f intensities implies the increase of residue layer thickness on the etched Pt surface.

Key words(중요 용어): ICP(유도결합 플라즈마장치), Platinum(백금), Etching(식각), XPS(X선 광전자 분석기), Residue(잔류물)

1. 서 론

DRAM(Dynamic Random Access Memory)의 발달에 따라서 capacitance의 확보가 고집적화의 중요한 관건이 되었다. 이의 확보를 위하여 유전체의 두께를 줄이거나 면적을 증가시키는 방법이 사용되어 왔으나 이미 한계에 도달하게 되었다. 따라서, 유전상수가 크고 신뢰성이 높은 새로운 유전체 물질들에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다. 이러한 재료로는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, Sr_xTiO_3 등과 같은 강유전체 물질이 제안되었다.^{1,2)}

그러나, 이러한 강유전체 물질은 고온의 산소 분위기에서 성장되어지기 때문에 대체 전극 물질은 결정성이 우수하고 표면에서 산화가 잘 이루어지지 않아야 한다.³⁾ 이러한 특성을 갖는 대체 전극 재료로서는 Pt가 가장 유력한 물질로 대두되고 있다.

Pt은 화학적 안정성 및 우수한 결정성을 갖고 있고, 계면에 산화층을 형성하지 않는 장점이 있는 반면에, 어떠한 식각 가스라도 쉽게 휘발성 물질을 만들지 않는다는 단점이 있다.⁴⁾ 이와 같은 이유로 Pt 박막의 식각기술은 증착기술에 비해 상대적으로 연구가 미미한 실정으로 식각기술의 개발이 절실히 요구되어지고 있다.

본 연구에서는 고밀도 플라즈마원인 ICP(Inductive Coupled Plasma) 식각장비를 사용하여⁵⁾, Pt 식각 메커니즘을 규명하고자 하였다. 이를 위하여 BCl_3/Cl_2 가스 플라즈마 내에 형성되는 radical의 변화를 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 측정하였고, 이온전류밀도를 single Langmuir probe로 측정하였으며, 식각된 Pt 박막의 표면 결합 상태는

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울특별시 동작구 흑석동 221, Fax:02-812-9651)

E-mail:cikim@cau.ac.kr

** : 한서대학교 전자공학과

1998년 6월18일 접수, 1998년 8월 12일 심사완료

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험을 위하여 1~30 Ω.cm의 비저항을 갖는 p형, 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판을 1 : 4의 H₂SO₄ : H₂O₂ 및 10 : 1의 H₂O : HF 용액과 탈이온수(Deionized water)로 세척한 후 420 °C에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition)으로 600 nm의 SiO₂막을 증착하였다. TEOS막을 증착 시킨후 산화막과 Pt의 접착력(adhesion)을 강화하기 위하여 75 nm 두께의 TiW(90%)막을 증착하였다. TiW막의 증착 후, Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 Pt 타겟(target)을 사용하여 200~300 nm 두께의 Pt 박막을 스퍼터링(sputtering)하여 시료를 제작하였다.

Pt 박막의 식각을 위하여 자체 제작된 ICP 장치를 사용하였으며, 이 장치는 1cm 두께의 quartz window로 분리된 반응로의 상단에 3.5-turn spiral copper coil로 제작되었다. 13.56MHz의 rf power가 플라즈마를 유도하기 위하여 coil에 인가하였고, 또 다른 13.56MHz의 rf power가 wafer에 bias 전압을 유도하기 위하여 기판에 인가하였다. Wafer는 하부 전극 위에 위치하였고, Pt 박막의 식각시 기판의 온도는 50°C로 유지되었다. BCl₃/Cl₂ 혼합가스가 Pt 박막의 식각에 사용되었고, 가스의 전체 유량은 50sccm이다. BCl₃/Cl₂ 가스의 혼합비는 100%/0%, 75%/25%, 50%/50%, 25%/75%, 및 0%/100%로 변화시켰다. 가스 혼합비의 변화에 따른 실험에서 DC bias는 -125 volts 및 ICP source power는 600 watts로 고정하였다.

플라즈마 내에 형성되는 radical의 밀도 변화는 시료의 표면에서 일어나는 화학 반응을 결정하는 중요한 인자이다. 따라서 OES를 이용하여, 식각(BCl₃ 및 Cl₂)가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 radical의 변화를 조사하였으며, Cl 및 BCl radical은 762.3 nm와 275.7 nm에서 측정하였다.

Pt의 식각에 미치는 이온충격 효과(ion bombardment effects)를 조사하기 위하여 이온 전류 밀도 측정하였다. 이온 전류 밀도의 측정을 위하여, single Langmuir probe를 이용하였으며, probe에 -40 volts을 인가한 후 전류밀도를 측정하였다.

표면 반응을 조사하기 위하여 take-off angle 90°에

서 XPS 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 검토

BCl₃/Cl₂ 가스 플라즈마를 이용한 Pt 식각 특성을 조사하기 위하여, BCl₃/Cl₂ 가스 혼합비에 따른 Pt 식각 속도를 조사하였다. 그림 1은 Cl₂ 가스의 첨가량에 따른 Pt와 산화막의 식각 속도 변화를 나타낸 것이다. 그림 1을 살펴보면, Cl₂ 가스의 증가에 따라 Pt의 식각 속도는 거의 선형적인 증가를 보인다. 이러한 식각 속도 변화의 원인을 조사하기 위하여 식각 가스의 유량 변화에 따른 플라즈마 특성의 변화를 조사하였다.

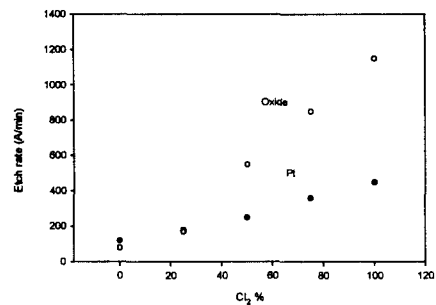


그림 1. Cl₂/(Cl₂+BCl₃) 혼합비에 따른 Pt와 산화막의 식각속도

Fig. 1. Etch rate of Pt and oxide as function of Cl₂/(Cl₂+BCl₃) gas mixing ratio.

그림 2는 OES를 이용하여, 식각 가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 radical의 변화를 나타낸 것이다. BCl 및 Cl species density는 각각 100

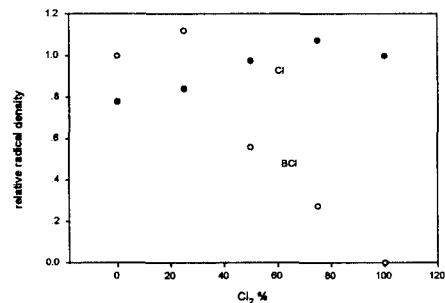


그림 2. Cl₂/(Cl₂+BCl₃) 혼합비에 따른 래디컬 밀도

Fig. 2. Radical density as function of Cl₂/(Cl₂+BCl₃) gas mixing ratio.

%인 경우를 1로 하여 상대적인 값을 나타내었다. 그림 2를 살펴보면, Cl₂의 첨가량이 증가할수록 Cl species density는 증가하며, BCl species는 감소함을 보인다. 이는 플라즈마 내에 존재하는 Cl₂ 가스의 분압이 증가하여 나타난 결과로 해석된다. 또한 Cl species density는 Cl₂ 가스의 증가에 따라 0.8에서 1까지 완만한 증가를 보인다. 이는 BCl₃ 가스의 분해 시 BCl species 뿐만이 아니라, 상당량의 Cl species를 형성함을 보여준다. 또한 Cl₂가스가 25% 함유된 경우, BCl species는 BCl₃ 가스만을 사용하는 경우에 비하여 증가함을 알 수 있다. 이는 BCl₃ 가스가 분해되어 형성된 B가 Cl과 결합하여 BCl species를 형성한 결과로 판단된다. 이러한 결과는 Cl₂ 가스의 유량이 25% 첨가되어도 Cl species는 약간의 증가를 보이는 결과와도 일치한다.

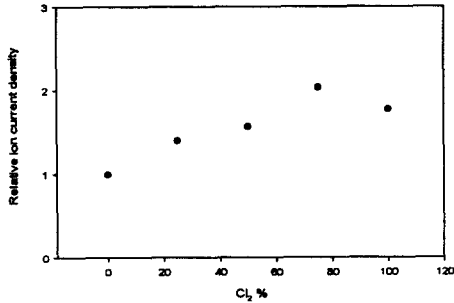


그림 3. Cl₂/(Cl₂+BCl₃) 혼합비에 따른 이온 전류 밀도

Fig. 3. Ion current density as function of Cl₂/(Cl₂+BCl₃) gas mixing ratio.

Pt의 식각에 미치는 이온충격효과를 조사하기 위하여 이온 전류 밀도를 측정하였다. 그림 3은 Cl₂ 가스 첨가량의 변화에 따른 이온 전류 밀도 변화를 나타낸 것이다. 이온 전류 밀도는 Cl₂ 가스의 유량이 0%인 경우를 기준으로 하여 상대적인 값을 나타내었다. 그림 3을 살펴보면, Cl₂ 가스 첨가량이 증가함에 따라 이온 전류 밀도는 서서히 증가하였다. BCl₃ 100%인 경우와 Cl₂ 100%인 경우를 비교하여 보면, 이온 전류 밀도가 1에서 1.8로 증가함을 알 수 있다. 이는 Cl₂ 가스가 BCl₃ 보다 더 이온화가 용이함을 의미한다. 그림 3의 결과는 그림 1에서 Cl₂ 유량비가 증가함에 따라 산화막과 Pt의 식각 속도가 증가한 이유를 설명해 준다. 즉 Cl₂ 가스의 유량이 증가함에 따라 플라즈마 내에 형성되는 이온의 농도가 증가하

여 이로 인한 스퍼터링 효과의 증가에 기인함을 알 수 있다.

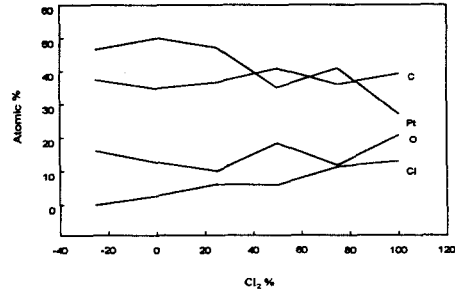


그림 4. Cl₂/(Cl₂+BCl₃) 혼합비에 따른 atomic %.

Fig. 4. Atomic percent as function of Cl₂/(Cl₂+BCl₃) gas mixing ratio.

플라즈마 내에 형성되는 Cl radical 농도의 변화에 따른 시료의 표면 반응의 변화를 살펴보기 위하여, XPS 분석을 실시하였다. BCl₃/Cl₂ 가스에 의해 식각된 Pt 시료의 표면에서는 Cl, C, O, Pt원소가 검출되었으나, B는 검출되지 않았다. 그림 4는 BCl₃/Cl₂ 가스 혼합비에 따른 시료 표면에서 검출되는 원소의 atomic %를 나타내었다. 그림 4를 살펴보면, Cl₂ 가스의 유량이 증가함에 따라 Cl의 atomic %는 증가하고, Pt의 atomic %는 감소하는 경향을 보인다. Cl₂ 가스의 혼합비가 증가함에 따라 Pt의 atomic %가 감소하는 것으로부터 Pt의 표면에 형성되는 잔류막이 두꺼워 짐을 알 수 있다. 시료에서 검출되는 탄소 및 산소는 시료의 공기 노출에 따른 오염에 기인한 것으로 여겨진다. 따라서 식각 시 시료의 표면에 형성되는 잔류막은 chlorine 화합물로 판단된다. Cl₂ 가스의 혼합량이 증가함에 따라 시료의 표면에서 검출되는 염소 화합물의 증가는 그림 2의 결과에서 그 원인을 유출할 수 있다. 즉 Cl₂ 가스의 혼합비가 증가함에 따라 플라즈마 내에 형성되는 Cl species 증가로 Pt 표면에서 Cl species의 반응이 증가한 것으로 판단된다.

그림 5는 BCl₃/Cl₂ 가스 혼합비에 따른 Pt 표면에 형성되는 Pt 4f narrow scan spectra 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 Pt 4f spectrum에서는 Pt 4f_{7/2}와 Pt 4f_{5/2}가 doublet으로 형성되며, 이들은 각각 71.2 eV와 74.5 eV의 binding energy에서 검출된다.^[6] BCl₃/Cl₂ 가스에 의해 식각된 Pt시료에서 검출된 스펙트럼을 살펴보면, 시료에서 전형적인 Pt 4f_{7/2} 및 Pt 4f_{5/2} 피크가 검출됨을 확인할 수 있다. 다만 스

펙트럼을 살펴보면 72eV 근처에서 약간의 피크가 존재함을 알 수 있는데 이 피크는 $PtCl_x$ 결합에서 x 가 0~2 사이의 결합 에너지를 갖는 subchlorinated Pt에 해당한다. 따라서 BCl_3/Cl_2 가스에 의해 식각된 Pt는 시료의 표면에서 대부분의 metallic Pt와 일부의 subchlorinated Pt 결합을 형성하고 있는 것으로 판단된다. 한편 피크의 크기가 Cl_2 의 유량이 감소함에 따라 점점 증가함을 확인할 수 있으며, 이는 Pt위에 형성되는 잔류막의 두께가 증가함을 말해준다.

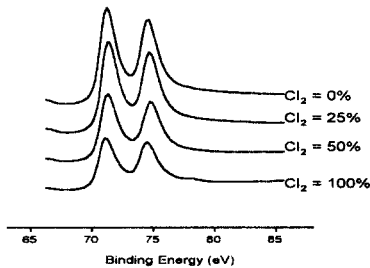


그림 5. $Cl_2/(Cl_2+BCl_3)$ 혼합비에 따른 Pt 4f narrow scan spectra.

Fig. 5. Pt 4f narrow scan spectra as function of $Cl_2/(Cl_2+BCl_3)$ gas mixing ratio.

그림 6은 Cl 2p narrow scan 변화를 나타낸 것이다. 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 Cl_2 가스의 혼합비가 감소함에 따라 Cl 2p peak intensity가 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 Cl-Cl 결합은 약 198.5 eV에서 검출되며, 이때 Cl $2p_{3/2}$ peak과 Cl $2p_{1/2}$ 이 doublet으로 검출된다. 또한 이들의 결합 에너지 차이는 1.6eV이며, peak intensity 비는 약 1:2로 알려져 있다.⁶⁾ 이들 자료와 본 실험에서 추출된 Cl 2p spectra를 비교하여 보면 Cl $2p_{1/2}$ binding energy에 해당하는 피크가 상대적으로 증가되었음을 알 수 있다. 이는 약 200 eV에 해당하는 또 다른 결합이 존재함을 의미하며, 이는 Cl-O결합에 해당한다. 또한 식각한 시료의 표면에서 검출되는 Cl 2p spectra는 BCl_3 가스의 혼합량이 증가함에 따라 Cl-O결합에 해당하는 피크가 상대적으로 점점 증가함을 보인다. 이는 BCl_3 가스의 혼합량이 증가함에 따라 시료 표면에 형성되는 Cl-Cl 결합의 상대적인 양이 감소하고, 그 결과 표면에서 형성되는 Cl-O 결합의 상대적인 양이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 Cl_2 가스의 혼합비가 증가함에 따라 Cl-Cl 결합이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 그림 2에서 나

타난 바와 같이 Cl_2 가스의 혼합비가 증가함에 따라 플라즈마 내에 형성되는 Cl species가 증대된 것으로 판단된다. 즉 Cl_2 가스의 유량이 증가함에 따라 플라즈마 내에 형성된 Cl species가 Pt의 표면으로 이동하고, 그 결과 시료의 표면에서 더 많은 Cl-Cl 결합이 검출되는 것으로 해석된다. 한편 198.5eV에서 검출되는 피크는 Cl-Cl 혹은 Cl-metal 결합으로 해석이 가능하다. 그러나 Pt 4f 스펙트럼을 고려하면 시료의 표면에서 검출되는 대부분의 Cl은 Cl-Cl 결합으로 해석하는 것이 타당하며, 약간의 Cl-metal 결합이 혼재해 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 플라즈마 내에 형성되는 Cl radical의 밀도 변화는 Pt의 식각에 크게 기여하지 못함을 말해준다. 왜냐하면 플라즈마 내에 형성되는 Cl radical은 일부가 Cl-metal 결합을 형성하고, 대부분은 Cl-Cl결합의 형태로 존재하기 때문이다. 한편 약 190 eV 근처에서 약간의 peak을 확인할 수 있다. 이는 B 1s의 결합 에너지에 해당한다. 그러나 XPS 분석시 Mg K α 를 사용하여 분석하는 경우 8.4 eV가 낮은 곳에서 원소의 satellite peak이 검출되며, satellite peak은 원소 peak의 8%에 해당되는 크기로 검출된다.⁶⁾ 그림에 나타난 spectra를 살펴보면 Cl 2p peak의 약 10%이내로 190 eV에서 peak이 검출됨을 감안하면, boron은 거의 검출되지 않음을 확인할 수 있다. 이는 boron의 경우에 Pt와 결합하기보다는 Cl과 결합하여 BCl_3 의 형태로 제거되는 것으로 추정된다.

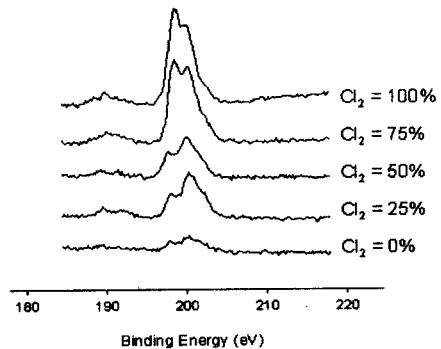


그림 6. $Cl_2/(Cl_2+BCl_3)$ 혼합비에 따른 Cl 2p narrow scan spectra.

Fig. 6. Cl 2p narrow scan spectra as function of $Cl_2/(Cl_2+BCl_3)$ gas mixing ratio.

4. 결 론

본 연구에서는 BCl_3/Cl_2 가스 플라즈마를 이용한 ICP 식각장비에서 Pt의 식각을 수행하였다. Cl_2 의 조성비가 감소할수록 Pt 위에 형성되는 잔류막의 두께가 증가함을 XPS를 통해서 확인하였으며, single Langmuir probe 분석 결과에 통해 BCl_3 에 비해 Cl_2 의 이온화가 용이함을 알 수 있었다. $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{BCl}_3)$ 가 증가할수록 Pt의 식각 속도가 증가하는 것은 거의 이온 전류 밀도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단의 핵심전문연구과제(과제번호:961-0918-093-2)의 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Aoki, S.Ohya. Y. Miyasaka, and T. Kikkawa, "A stacked capacitor with $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ for 256M DRAM," IEDM, p. 823, 1991
2. C. H. Chou and J. Phillips, "Platinum metal etching in a microwave oxygen plasma," J. Appl. Phys., vol. 68, p. 2415, 1990
3. K. Nishikawa, Y. Kusumi, T. Oomori, M. Hanazaki and K. Namaba, "Platinum Etching and Plasma Characteristics in RF Magnetron and Electron Cyclotron Resonance Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 32, p. 6102, 1993
4. Won Jong Yoo, Jin Hwan Hahm, Hyoun Woo Kim and Chan Ouk Jung, "Control of Etch Slope during Etching of Pt in $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys. vol. 35, p. 2501, 1996
5. 권광호, 김창일, 윤선진, 김현수, 염근영, "ICP에 의한 Pt 박막의 식각 메커니즘에 관한 연구", 대한전자공학회 논문지, 제 34권, D편, p. 27, 1997
6. Jill Chastain and Roger C. King Jr., "Hand book of X-ray Photoelectron Spectroscopy," Physical Electronics Inc., 1995