(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0065373
(43) 공개일자 2022년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3213 (2006.01) *C23F 4/00* (2006.01)
H01J 37/32 (2006.01) *H01L 21/3205* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/32136 (2013.01)
C23F 4/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0151800
(22) 출원일자 2020년11월13일
심사청구일자 2020년11월13일

전체 청구항 수 : 총 9 항

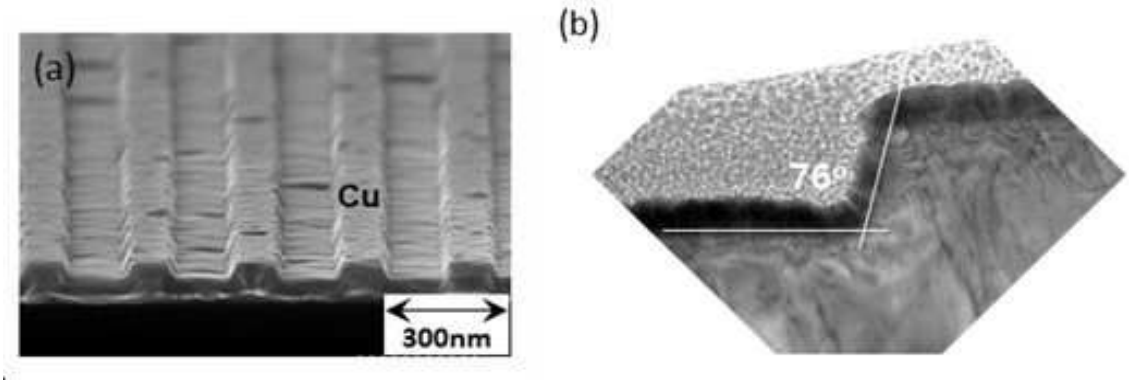
(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
정지원
서울특별시 양천구 목동동로 130 신시가지14단지 아파트 1408-1201
(74) 대리인
특허법인 공간

(54) 발명의 명칭 **구리 박막의 건식 식각방법**

(57) 요 약

본 발명은 구리 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리 박막에 대하여 에틸렌디아민, 아세트산 및 불활성 가스를 포함하는 혼합식각가스의 농도 등을 포함한 최적의 식각공정 조건을 적용함으로써, 종래 구리 박막의 식각법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 빠른 식각속도 및 높은 이방성 (또는 식각 경사)의 식각프로파일 (150nm)을 제공할 수 있는 구리 박막의 식각방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도18



(52) CPC특허분류
H01J 37/321 (2013.01)
H01J 37/32174 (2013.01)
H01L 21/32051 (2013.01)
H01L 21/32139 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115895
과제번호	10080450
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전자정보디바이스산업원천기술개발(R&D)
연구과제명	구리 건식 식각용 비온실 식각가스 개발 및 구리 박막의 건식 식각공정 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 구리 박막을 하드 마스크로 패터닝하고 식각하여 마스킹하는 단계;

(b) 에틸렌디아민($(NH_2)_2C_2H_4$), 아세트산(CH_3COOH) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계;

(c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스킹된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 2

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계의 하드 마스크는 이산화규소(SiO_2), 질화규소(Si_3N_4), TiO_2, Ti, TiN, Ta, W 또는 비정질 카본(amorphous carbon) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비는 9:1 내지 6:4의 범위인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스내 에틸렌디아민과 아세트산의 부피의 합은 전체 혼합가스에 대하여 50 내지 100vol%의 범위인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서의 공정 온도는 10℃ 내지 25℃인 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서의 플라즈마화는 0.1 ~ 1.3 Pa 범위의 공정 압력으로 혼합가스를 주입하여 수행되는 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서의 플라즈마화는 300 내지 900W의 코일 고주파 전력 (ICP rf power)을 인가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서의 플라즈마화는 200 내지 400V의 dc-bias 전압을 인가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조되며, 76° 이상의 식각경사를 가지는 구리박막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구리 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리 박막에 대하여 에틸렌디아민 ($(NH_2)_2C_2H_4$), 아세트산(CH_3COOH) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 이용하여 최적의 식각공정 조건을 적용한 구리 박막의 식각방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 구리는 여러 가지 디바이스에서 전극물질로 널리 사용되고 있으나 반도체소자부문에서는 일부의 소자에서만 사용되고 알루미늄이 더 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나 소자의 미세선폭이 수 나노미터(nm)로 축소됨에 따라 알루미늄 배선을 통해 흐르는 전류 밀도를 증가시킨다. 이는 기존의 알루미늄으로 제작하는 금속 배선의 경우 높은 전류 밀도에서 열악한 전자이동 특성으로 인해 소자의 신뢰성이 저하되는 문제점을 발생시킨다. 따라서 더 이상 알루미늄 금속전극 및 배선을 사용할 수 없고 이를 대체할 수 있는 구리 배선을 사용할 필요성이 더욱 높아졌다.

[0003] 구리는 알루미늄과 비교하여 낮은 비저항 값을 갖기 때문에 반도체 소자의 정보 처리 속도 측면에서 유리할 뿐만 아니라(Al: 2.7 μΩcm, Cu: 1.7 μΩcm), 기존의 알루미늄보다 원자량 및 용융점이 높은 특성에 기인하여 높은 전류 밀도에서도 전자이동에 대한 저항성이 높은 장점을 가진다.

[0004] 그러나 구리물질의 특성상 화합물을 만들기가 어려워서 전형적인 건식식각이 구현되지 못하고 현재는 다마신(damascene) 공정이라고 하는 특수한 공정을 개발하고 사용하고 있다. 그러나 이러한 다마신 공정마저도 금속전극이나 금속배선의 미세선폭이 수 나노미터(nm)로 축소된다면 전극의 저항이 증가할 수가 있기 때문에 구리의 건식식각공정 개발은 미래의 소자제조에 있어서 매우 중요한 공정기술로 주목받고 있는 상황이다.

[0005] 이와 관한 종래기술로서 한국공개특허공보 제2002-0056010호(2002.07.10.)에는 다마신 공정에 있어서 트랜치를 포함한 반도체 기판상에 확산방지막을 형성한 후 구리막의 증착 및 CMP 공정을 통해 구리배선을 형성하였고, 또한 한국등록특허공보 제10-0495856호(2005.06.08.)에는 구리층 상에 하드마스크를 패터닝하여 마스킹한후, 염소원자(Cl)을 포함하는 식각계를 사용하여 구리층의 건식식각을 통해 구리금속 배선을 제작하였다.

[0006] 일반적으로 미세 패터닝을 위한 박막들의 식각공정에는 습식 식각과 건식 식각 방법이 있으며, 식각할 패턴들의 크기가 수 마이크로미터 크기 이하로 축소됨에 따라서 습식 식각의 적용이 어려워지고 있어, 패턴 전달에 충실한 플라즈마를 이용하는 건식 식각의 필요성이 부각되고 있다.

[0007] 건식 식각공정은 저압의 플라즈마를 이용하는 식각법으로서 플라즈마의 화학반응성에 의하여 이온 밀링(ion milling) 식각법 및 반응성 이온 식각(reactive ion etching)법 두 가지로 구분될 수 있고, 상기 이온 밀링(ion milling) 식각법은 불활성 가스인 아르곤(Ar) 플라즈마를 이용하며, 반응성 이온 식각(reactive ion etching)법은 여러 가지 화학가스를 사용하여 식각을 수행한다.

[0008] 이와 관련된 선행기술을 살펴보면, 구리 식각은 1990년대부터 연구가 시작되었으나 현재까지 건식식각공정에 대

한 식각가스와 식각기술이 개발되고 있지 않다. 초기에는 $SiCl_4$, CCl_4, Cl_2, HCl 등의 염소계 가스를 사용하고 또한 HBr 등의 식각가스도 적용되어졌다. 이때 구리의 식각속도가 매우 느리기 때문에 일반적인 포토레지스트마스크보다 금속이나 산화막 등의 하드마스크들이 주로 이용되어졌다(Applied Phys. lett., 63, 2703 (1993)). 염소계 가스들을 식각가스로 사용한 경우에는 $CuCl_x$의 식각생성물이 발생하여 구리 박막을 식각하는 것보다 구리 박막위에 $CuCl_x$의 막이 성장하여 오히려 구리 박막이 더 두꺼워지는 현상이 SEM 관찰에 의하여 확인된다. 이러한 $CuCl_x$ 화합물들은 다행히 HCl용액이나 H_2 플라즈마 처리에 의하여 제거될 수 있으나 최종적인 구리의 식각된 패턴의 결과는 우수하지 못하였고 미세패턴에 대한 식각은 성취되지 못하였다(J. Electrochem. Soc., 148, G524 (2001), Thin Solid Films, 457 326 (2004)).

[0009] 그 후에는 유기킬레이터 물질의 일종인 hexafluoroacetylacetonate (hfac)를 이용하고 기판을 90-160 ℃로 가열하여 융점 및 비등점이 낮아서 휘발성이 높은 hfac를 함유하는 유기금속화합물을 형성하여 구리 식각반응이 용이하게 되었다. 그러나 이에 후속되는 연구결과들은 보고되지 않고 있고 아마도 미세패턴의 형성에는 성공하지 못한 것으로 추측된다. 그 후에 조지아공대의 연구팀에서 수소가스를 이용하여 저온에서 구리박막에 대한 건식식각을 시도하여 우수한 결과들을 얻어서 많은 논문들을 출판하고 특허등록을 하였다. 그러나 논문들에서 제시된 수소 및 수소/아르곤 혼합가스와 식각조건들을 이용하여 구리박막에 대한 시도를 해보았으나 조지아 공대 연구팀에서 주장한 결과들을 재현하지 못하였다.

[0010] 일반적으로 구리 박막을 식각할 경우에, 장비가 단순하고 물리적 식각 메카니즘을 이용하는 이온밀링을 사용할 경우나 패턴의 크기가 대략 5 ~ 10 um이하의 경우에는 도 1의 (c)에 나타낸 바와 같이 식각된 패턴주위로 재증착이 일어나 펜스(fence)모양을 형성한다. 이는 이온밀링 식각법이 화학반응 없이 순수하게 아르곤(Ar) 양이온의 충돌 에너지에 의하여 박막 물질의 일부가 스퍼터링되어 제거되는 식각 메카니즘에 기인한다.

[0011] 따라서 현재 구리박막에 대한 건식식각공정은 현존하는 식각가스 및 새로운 식각가스들을 개발하여 최적의 식각공정들을 도출하여 이루어져 할 것이다. 따라서 고집적 소자들의 제조를 위하여 구리 박막을 식각하는 경우에는 물리적 식각 메카니즘에 의한 이온 밀링법이 아닌 화학반응이 적용된 반응성 이온 식각법이 적용되어야 할 것이다. 또한 최근에는 플라즈마 밀도가 높아 식각속도가 빠르고 식각선택도를 증가시킬 수 있는 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법이 적용되고 있다. 특히 구리금속은 반응성이 극히 적거나 아예 없기 때문에 식각 속도가 매우 느리며 따라서 식각 마스크에 대한 구리 박막의 식각 선택도도 매우 적다. 따라서 일반적인 리소그래피에 의하여 포토레지스트를 마스크로 사용할 경우에는 식각조건에 따라서 식각된 구리 패턴을 형성하는 것이 불가하다. 이때에는 포토레지스트 대신에 금속(Ti, Ta, W, TiN, Cr, etc)이나 금속 산화물(TiO_2, SiO_2, etc)의 박막을 마스크로 이용하여 즉, 하드 마스크를 사용하여 식각을 해야 한다.

[0012] 그러나, 반응성 이온 식각법에 의하여 구리 박막을 식각하는 경우에도 적절하지 않은 식각 가스나 적절하지 않은 식각 가스의 농도를 사용하거나, 적절치 못한 식각 공정을 적용하는 경우에는 도 1의 (c) 에 나타낸 바와 같이 식각된 패턴의 측면에 재증착이 발생하는 문제가 있다. 또한, 최적화되지 않은 식각 가스 또는 식각 조건으로 식각을 수행하는 경우 재증착의 발생은 감소할 수가 있으나 도 1에 나타낸 바와 같이 식각된 측면경사(식각경사)가 둥근 완만한 형태이거나 (도 1(d)) 또는 측면경사가 매우 완만하게 식각되어 (도 1(e)) 미세패턴의 식각에 적용하기 어려운 문제가 발생한다.

[0013] 따라서, 적절한 식각 가스의 개발 및 이의 농도 조절을 통한 빠른 식각속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공할 수 있는 구리박막의 식각기술에 대한 요구는 지속적으로 증가되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2002-0056010호(2002.07.10.)

(특허문헌 0002) 한국등록특허공보 제10-0495856호(2005.06.08.)

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) Applied Phys. lett., 63, 2703 (1993)

(비특허문헌 0002) J. Electrochem. Soc., 148, G524 (2001), Thin Solid Films, 457 326 (2004)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 주된 목적은 전극과 배선 등의 반도체 재료로서 폭넓게 사용되는 구리 박막에 대하여 현재의 다마신(damascene) 공정에 의하여 패턴을 하지 않고 정통적인 건식식각방법을 사용하여 식각에 의한 패턴을 형성하고자 한다. 이를 달성하기 위하여 새로운 적절한 식각가스를 개발하고 이를 이용하여 재증착이 발생하지 않으면서 식각 잔류물이 없이 빠른 식각속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공할 수 있는 구리 박막의 식각방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기의 과제를 해결하기 위해 본 발명은, (a) 구리 박막을 하드 마스크로 패터닝하고 식각하여 마스킹하는 단계; (b) 에틸렌디아민($(NH_2)_2C_2H_4$), 아세트산 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스킹된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법을 제공한다.

[0018] 또한, 상기 (a) 단계의 하드 마스크는 이산화규소(SiO_2), 질화규소(Si_3N_4), TiO_2, Ti, TiN, Ta, W 또는 비정질 카본(amorphous carbon) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0019] 또한, 상기 (b) 단계에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비는 9:1 내지 6:4의 범위일 수 있다.

[0020] 또한, 상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스내 에틸렌디아민과 아세트산의 부피의 합은 전체 혼합가스에 대하여 50 내지 100vol%의 범위일 수 있다.

[0021] 또한, 상기 (c) 단계에서의 공정 온도는 10℃ 내지 20℃일 수 있다.

[0022] 또한, 상기 (c) 단계에서의 플라즈마화는 0.1 ~ 1.3 Pa 범위의 공정 압력으로 혼합가스를 주입하여 수행할 수 있다.

[0023] 또한, 상기 (c) 단계에서의 플라즈마화는 300 내지 900W의 코일 고주파 전력 (ICP rf power)을 인가하여 수행할 수 있다.

[0024] 또한, 상기 (c) 단계에서의 플라즈마화는 200 내지 400V의 dc-bias 전압을 인가하여 수행할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 어느 하나의 방법으로 제조되며, 70° 이상의 식각경사를 가지는 구리박막을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 구리 박막의 식각방법은 최적의 식각가스와 최적의 식각가스농도와 더불어 최적의 식각공정 조건을 적용함으로써, 종래 구리 박막의 식각방법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 또한 식각 잔류물 없이 빠른 식각 속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공하여 구리 박막이 이용되는 모든 소자 및 기기들에 적용할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 구리 박막의 식각방법은 기판의 가열을 위한 추가적인 구성이 필요 없이, 저온에서 구리 박막을 식각할 수 있으며 150 nm의 line 패턴의 식각도 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1(a)는 하드마스크와 구리박막의 식각 전의 시료의 구조이고 도 1(b)는 하드마스크가 C_2F_6/Ar의 가스에 의하여 건식 식각되어 약 85도 이상의 수직적인 식각경사를 갖는 SiO_2/Cu 시료를 제작하는 그림이다. 도 1(c)는 패턴된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각한 결과로서 주로 물리적인 스퍼터링 식각 메카니즘에 의하여 식각된 구리박막의 측면으로 다량의 재증착 물질이 생성되는 경우를 나타내고, 도 1(d)는 식각 시에 식각된 측면에 재증착 물질의 형성은 없으나 식각잔류물들이 패턴측면에 잔류하여 둥근 형태의 식각 프로파일이 생성되는 경우를 나타내고 도 1(e)는 식각 후에 식각된 측면에 재증착 물질의 형성은 없으나 식각된 구리 박막의 식각경

사가 매우 완만하게 형성된 구리 미세패턴을 나타내는 도면이고, 도 1(f)는 구리박막의 식각 시에 적절한 식각 가스를 사용하고 최적의 식각 반응조건들을 찾아서 수직적인 이방성 식각 프로파일을 보이는 도면이다.

도 2는 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민의 농도의 변화에 따른 구리 박막과 SiO_2 하드마스크의 식각속도와 SiO_2 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도를 보여준다.

도3은 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민의 농도의 변화에 따른 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.

도4는 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하여 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 농도의 변화에 따른 구리 박막과 SiO_2 하드마스크의 식각속도와 SiO_2 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도를 보여준다.

도5는 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하여 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.

도6은 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 4:1로 고정하여 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 농도의 변화에 따른 구리 박막과 SiO_2 하드마스크의 식각속도와 SiO_2 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도를 보여준다.

도7은 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 4:1로 고정하여 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.

도8은 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 7:3로 고정하여 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 농도의 변화에 따른 구리 박막과 SiO_2 하드마스크의 식각속도와 SiO_2 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도를 보여준다.

도9는 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 7:3로 고정하여 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.

도10은 ICP rf power의 변화에 따른 구리 박막과 SiO2 하드마스크의 식각속도와 SiO2 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도의 변화를 보여준다. 식각가스는 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하고 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 85%, dc-bias voltage는 300 V, 공정압력은 0.67 Pa로 고정한다.

도11은 ICP rf power의 변화에 따른 구리 박막의 식각프로파일의 변화를 보여준다. 식각가스는 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하고 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 85%, dc-bias voltage는 300 V, 공정압력은 0.67 Pa로 고정한다.

도12는 dc-bias voltage의 변화에 따른 구리 박막과 SiO2 하드마스크의 식각속도와 SiO2 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도의 변화를 보여준다. 식각가스는 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하고 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 85%, ICP rf power는 500 W, 공정압력은 0.67 Pa로 고정한다.

도13은 dc-bias voltage의 변화에 따른 구리 박막의 식각프로파일의 변화를 보여준다. 식각가스는 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하고 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 85%, ICP rf power는 500 W, 공정압력은 0.67 Pa로 고정한다.

도14는 공정압력의 변화에 따른 구리 박막과 SiO2 하드마스크의 식각속도와 SiO2 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도의 변화를 보여준다. 식각가스는 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하고 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 85%,

ICP rf power는 500 W, dc-bias voltage는 300 V로 고정한다.

도15는 공정압력의 변화에 따른 구리 박막의 식각프로파일의 변화를 보여준다. 식각가스는 에틸렌디아민과 아세트산 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하고 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 85%, ICP rf power는 500 W, dc-bias voltage는 300 V로 고정한다.

도16은 (a) 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스, (b) 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 포함한 혼합가스, (c) 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 4:1로 포함한 혼합가스로부터 생성된 플라즈마에 대한 optical emission spectroscopy의 분석 결과들이다.

도17은 아세트산, 에틸렌디아민, 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스, 아세트산과 아르곤의 혼합가스들을 이용하여 식각된 구리박막 표면에 대한 X-선 (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과이다.

도18은 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 포함하는 85%의 (에틸렌디아민+아세트산) 및 15% 아르곤 가스를 포함하는 혼합가스를 이용하여 식각된 구리박막의 150 nm 라인 패턴에 대한 식각프로파일과 투과전자현미경(transmission electron microscopy) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0031] 본 발명에 따른 구리 박막의 식각방법은 (a) 구리 박막을 하드 마스크로 패터닝하고 식각하여 마스킹하는 단계; (b) 에틸렌디아민($(NH_2)_2C_2H_4$), 아세트산(CH3COOH) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스킹된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 이하 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

[0033] 일예로서, 상기 (a) 단계는 먼저 하드마스크/구리 박막을 포토레지스트 마스크로 패터닝하여 상기 하드마스크/구리 박막을 마스킹(a1)하고, C_2F_6/Ar 가스를 플라즈마화한다. 그 이후, 생성된 C_2F_6/Ar 플라즈마를 이용하여 마스킹된 하드마스크/구리 박막에서 이산화규소를 식각한다(a2). 이후, 포토레지스트 박막을 제거하기 위하여, 산소가스를 플라즈마화하고, 생성된 산소 플라즈마를 이용하여 박막에서 포토레지스트 제거하여(a3) 하드마스크로 마스킹된 구리박막을 수득한다. 이와 같이 포토레지스트가 제거된 박막에서 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하게 된다.

[0034] 상기 (a) 단계에서 사용되는 하드마스크는 이산화규소(SiO_2), 질화규소(Si_3N_4), 이산화티타늄(TiO_2) 등의 세라믹계열, Ti, TiN, Ta, W등의 금속계열 및 비정질 카본(amorphous carbon) 중에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 하드마스크는 본 발명의 식각가스에 대하여 느린 식각속도를 보이며 고식각 선택도를 나타내내는 물질이면 만족하고, 구체적으로 이산화규소(SiO_2)인 것이 바람직하다.

[0035] SiO_2 하드마스크의 패터닝은 SiO_2 박막위에 일반적인 포토레지스트를 이용하여 리소그래피공정에 의하여 패터닝한 후에 C_2F_6/Ar의 가스에 의하여 식각하여 형성된다. 25%~30% C_2F_6의 농도에서 식각된 SiO_2 박막은 약 85도 이상의 수직적인 식각경사를 갖게 된다.

[0036] 도 1(a)는 하드마스크의 식각 전의 시료의 구조이고 도 1(b)는 하드마스크가 C_2F_6/Ar의 가스에 의하여 건식 식각되어 약 85도 이상의 수직적인 식각경사를 갖는 SiO_2/Cu 시료를 제작하는 그림이다.

[0037] 또한, 상기 (b) 단계에서의 유기킬레이터 물질로서 에틸렌디아민($(NH_2)_2C_2H_4$) 및 아세트산(CH3COOH)을 포함하고, 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 사용할 수 있으며, 이때 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0038] 종래의 식각가스로서 순수한 불활성 가스(e.g. 아르곤 가스)만을 사용하면, 아르곤 이온에 의한 물리적 식각이 이루어지기 때문에 식각된 구리박막의 주변에 많은 양의 재증착 등의 문제점이 발생한다.

[0039] 하기 도 1(c)는 패턴된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각한 결과로서 주로 물리적인 스퍼터링 식각 메카니즘에 의하여 식각된 구리박막의 측면으로 다량의 재증착 물질이 생성되는 경우를 나타내고, 도 1(d)와 도 1(e)는 식각 후에 식각된 측면에 재증착 물질의 형성은 없으나 식각가스와 식각조건이 적절하지 못하여 식각된 구리 박막의 식각경사가 매우 완만하게 형성되어 원하는 사이즈의 구리의 미세패턴을 형성할 수 없다.

[0040] 따라서 본 발명은, 구리 박막의 식각속도와 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도, 식각경사 및 식각속도를 향상시키기 위하여 에틸렌디아민과 비등점이 유사한 아세트산(CH3COOH)을 첨가하여 (에틸렌디아민+아세트산+불활성가스)의 적절한 혼합농도를 가진 혼합가스를 이용하여 구리의 식각이 진행되었다.

[0041] 상기 (b) 단계에서 에틸렌디아민과 아세트산의 혼합 부피비는 9:1 내지 7:3의 범위인 것이 바람직하다. 상기 아세트산이 에틸렌디아민에 대하여 부피비로서 30%를 초과할 경우에는 구리박막의 식각속도는 향상될 수 있으나, 재증착의 문제점이 발생할 수 있으며, 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산이 반응하여 흰색의 염이 발생하여 가스관 내부벽에 증착되어 유량의 흐름을 막을 수 있다.

[0042] 또한, 상기 (b) 단계에서의 에틸렌디아민과 아세트산의 혼합 부피비가 9:1 내지 7:3의 범위일 때, 상기 혼합가스내 에틸렌디아민과 아세트산의 부피의 합은 전체 혼합가스에 대하여 50vol% 이상 포함하는 것은 구리 박막의 식각 품질을 향상시키는 측면에서 바람직하다.

[0043] 즉, 에틸렌디아민과 불활성가스를 포함하는 혼합가스를 식각가스로 사용할 때, 에틸렌디아민이 50 vol% 미만이면, 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 다량 발생하고, 50 vol%를 초과하면, 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 점점 감소되며, 개선된 식각 경사를 얻을 수 있다. 따라서 수득된 구리박막의 식각 프로파일이 우수하여 이방성 식각프로파일을 얻을 수 있다.

[0044] 따라서 본 발명은 하기 도 1(f)에서 도시한 바와 같이 구리박막의 식각 시에 혼합가스내 에틸렌디아민과 아세트산의 함량비를 상기에서 기재된 범위에서 사용함으로써, 종래 구리 박막의 식각방법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 또한 식각 잔류물 없이 높은 이방성의 식각프로파일을 가지는 구리박막을 제조할 수 있다.

[0045] 일예로서, 상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스 내 에틸렌디아민과 같은 유기킬레이터 물질을 100 vol%로 포함하는 경우에는 구리박막의 식각속도는 느리지만 재증착이 발생하지 않고 약 80도 이상의 식각경사가 얻어진다.

[0046] 따라서, 상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스 내 에틸렌디아민과 같은 유기킬레이터 물질을 90vol% 이하로 포함하는 것은 구리 박막의 적절한 식각 속도 하에서 공정의 효율성을 높이는데 바람직하다.

[0047] 즉, 상기 혼합가스내 에틸렌디아민과 아세트산의 부피의 합은 전체 혼합가스에 대하여 50 내지 90vol%의 범위로 사용될 때, 구리 박막을 식각하는 경우 구리 박막의 적절한 식각 속도 하에서 구리박막의 측벽에 재증착이 발생하지 않으며, 높은 식각 경사를 얻을 수 있다. 상기 혼합가스내 (에틸렌디아민+아세트산)의 사용량이 50vol% 미만이면, 혼합가스내 에틸렌디아민의 첨가량이 부족하여 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 다량 발생하고, 상기 혼합가스내 (에틸렌디아민+아세트산)의 사용량이 90 vol%로 포함하는 경우에는 구리박막의 식각속도가 너무 느려지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0048] 한편, 상기 (b) 단계의 플라즈마화는 유도결합플라즈마 반응성 이온식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온식각법, 자기증강반응성 이온식각법, 반응성 이온 식각법, 원자층 식각법 (atomic layer etching) 및 펄스 모듈레이트된 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 수행될 수 있다.

[0049] 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 식각하는 단계((c)단계)에서 기판의 온도는 10℃ 내지 25℃일 수 있다. 본 발명은 식각 시에는 구리박막이 로딩되는 기판을 가열하는 구성이 필요하지 않으며, 기판에 10~25℃인 쿨링유체를 적용하여 저온에서 식각이 이루어질 수 있다.

[0050] 기판을 150도 이상으로 가열해야 한다면 우선 기판아래에 O-ring등의 진공 seal을 사용할 수가 없어서 특별한 기판 구조가 제조되어 장비의 단가가 증가하는 단점이 있으며, 또한 기판이 150도의 고온으로 상당 시간동안 가열된다면 substrate 위에 이미 증착되거나 패턴/식각되어 있는 물질들의 확산을 유발시켜서 원치 않는 물질(원소)들이 박막층의 위 또는 아래로 이동하여 소자의 특성을 변하게 하거나 저하시키는 원인이 된다.

[0051] 또한, 상기 (c) 단계에서의 플라즈마화는 0.1 ~ 1.3 Pa 범위의 공정 압력으로 혼합가스를 주입하여 수행할 수

있으며, 바람직하게는 0.1 ~ 0.4 Pa 범위의 공정 압력을 이용할 수 있다. 이때, 플라즈마화의 공정압력이 0.1 Pa 보다 낮으면. 생성된 플라즈마가 불안정하여 식각의 안정성 및 재현성이 떨어지는 문제가 발생하고, 1.3 Pa 보다 높으면 플라즈마 내 이온, 라디칼 등의 양이 상대적으로 많아지나, 이들의 평균 자유행로가 작아져 물리적 충돌이 빈번하게 발생됨에 따라 궁극적으로 느린 식각 속도와 낮은 식각 경사를 얻을 수 있다.

[0052] 또한, 상기 (c) 단계에서의 플라즈마화는 300 내지 900W의 코일 고주파 전력 (ICP rf power)을 인가하여 수행할 수 있으며, 바람직하게는 700 내지 900W의 코일 고주파 전력 (ICP rf power)를 인가하여 사용할 수 있다. 이때, 코일 고주파 전력이 300 W보다 낮으면 폴리머 층이 심각하게 증착될 수 있다.

[0053] 또한, 상기 (c) 단계에서의 플라즈마화는 200 내지 400V의 dc-bias 전압을 인가하여 수행할 수 있으며, 바람직하게는 300 내지 400V의 dc-bias 전압을 인가하여 사용할 수 있다. 이때, DC-bias 전압이 200 V 미만인 경우 식각하는 시료에 전체적으로 인가되는 전압이 낮아 플라즈마화로 생성된 이온, 라디칼 등이 시료에 전달되는 양이 적어질 뿐만 아니라, 특히 이온의 느린(약한) 가속으로 인하여 느린 식각 속도와 낮은 식각 경사의 패턴이 얻어지며 또한 폴리머 층이 생성될 수 있고, 400 V를 초과하는 높은 DC-bias 전압은 식각 속도 및 식각 경사가 향상될 수 있지만, 식각측면에 재증착이 발생하거나 박막에 가해지는 이온 충격에 의한 식각손상(etch damage)이 발생하여 향후 제조되는 소자의 전기적 특성이 열화되는 문제가 발생될 수 있다.

[0054] 한편, 본 발명에 있어서, 식각선택도는 하드마스크의 식각속도에 대한 구리박막의 식각속도를 의미하며, 하기 식 1과 같이 계산될 수 있다.

[0055] (식각선택도)=(구리박막의 식각속도)/(하드마스크의 식각속도) (식 1)

[0056] 또한, 본 발명에 의한 구리박막 식각방법에 의해서 제조된 구리박막에 있어서, 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도는 0.25 내지 0.6 이며, 구리 박막의 식각 경사는 76° 이상으로서 우수한 이방성 프로파일을 제공한다.

[0057] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0058] **비교예 1: 에틸렌디아민($(NH_2)_2C_2H_4$) / Ar**

[0059] 식각공정은 첫단계에서 SiO2 하드마스크가 식각되었으며, 그 후에 에텔렌디아민과 아르곤의 혼합가스를 선택하여 Coil ICP power 500 W, 기판에 인가되는 dc-bias voltage는 300 V, 그리고 체임버 압력은 5 mTorr의 조건에서 수행되었다.

[0060] 도 2는 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민의 농도의 변화에 따른 구리 박막과 SiO_2 하드마스크의 식각속도와 SiO_2 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도를 보여준다. 에틸렌디아민의 농도가 증가함에 따라서 구리와 SiO_2 박막의 식각속도는 급격하게 감소하며 특히 50% 에틸렌디아민의 농도에서는 구리의 식각속도는 ~20nm/min 정도로 매우 낮아진다. 반면에 SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 0.2에서 0.95사이를 유지 하였다. 에틸렌디아민의 농도가 증가함에 따라서 구리 박막의 식각속도가 감소한다는 것은 구리박막의 식각 메커니즘이 전형적인 반응성 이온 식각 메커니즘을 따르지 않고 주로 Ar 이온에 의한 물리적 스퍼터링의 메커니즘을 따르고 있다는 것을 의미한다.

[0061] 도 3은 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민의 농도의 변화에 따른 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다. 도 3(a)의 순수 아르곤에서의 식각프로파일은 아르곤 이온의 스퍼터링에 의한 식각 메카니즘으로 식각된 측면에 구리에 의한 재증착이 발생한 것이 관찰된다. 도 3(b)의 25% 에틸렌디아민의 농도에서 식각된 구리박막의 식각프로파일은 순수 아르곤가스에 의한 식각프로파일에서 관찰된 것보다는 다소 감소한 재증착 물질이 식각패턴 측면에 관찰된다. 도 3(c)의 50% 에틸렌디아민 농도에서는 식각된 구리박막의 측면에 발생하였던 구리의 재증착이 현저히 감소하였으며, 도 3(d)의 75% 에틸렌디아민의 농도에서는 구리의 재증착이 발생하지 않는 것이 식각프로파일에서 관찰된다. 도 3(e)의 100% 에틸렌디아민의 경우에도 구리박막의 측면에 식각물질의 재증착 현상이 발생하지 않았다. 그러나 에틸렌디아민 농도가 50% 이상에서는 구리 박막의 식각 속도가 약 10 nm/min이하로 현저히 느려지는 것이 확인된다.

[0062] **실시예 1: 에틸렌디아민($(NH_2)_2C_2H_4$) : 아세트산(CH_3COOH) (9:1) / Ar**

[0063] SiO2 하드마스크 식각 후에 구리를 식각할 때 사용되는 식각가스는 에틸렌디아민과 아세트산이 9:1 부피비로 혼합되며, 아르곤을 포함하는 혼합가스를 사용하였으며, 그 외의 조건은 비교예 1과 동일하다.

[0064] 도 4는 에틸렌디아민과 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하여 (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리 박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다. 에틸렌디아민과 아세트산의 농도가 증가함에 따라서 구리와 SiO_2 박막의 식각속도는 급격하게 감소하였으며 반면에 SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 0.2에서 0.85사이를 유지 하였다.

[0065] 도 5는 에틸렌디아민과 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하여 (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리 박막의 식각 프로파일들을 보여준다. 도 5(a)의 pure Ar과 도 5(b)의 25% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도에서는 식각된 박막의 측면에 재증착의 발생이 관찰되지만, 도 5(c)의 50% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도와 도 5(d)의 75% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도에서는 구리의 측면에 재증착이 관찰되지 않는다. 또한, 도 5(d)의 75% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도와 도 5(e)의 100% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도에서는 식각된 구리 박막의 식각경사도 80~90도의 매우 높은 이방성 식각프로파일을 보인다.

[0066] 도 3에서는 75% 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에서 그리고 100% 에틸렌디아민의 식각조건에서는 구리박막의 식각경사(약 70~80도)는 완만한 반면, 에틸렌디아민에 소량의 아세트산을 포함하는 식각가스를 이용한 도 5에는 재증착이 없으면서도 이방성이 매우 우수한 구리박막의 식각(식각경사는 약 80~90도)이 달성된 것이 관찰되었다.

[0067] **실시예 2: 에틸렌디아민($(NH_2)_2C_2H_4$) : 아세트산(CH_3COOH) (4:1) / Ar**

[0068] SiO2 하드마스크 식각 후에 구리를 식각할 때 사용되는 식각가스는 에틸렌디아민과 아세트산이 4:1 부피비로 혼합되며, 아르곤을 포함하는 혼합가스를 사용한다. 그 외의 조건은 비교예 1과 동일하다.

[0069] 도6은 에틸렌디아민, 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 4:1로 고정하여 (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도비를 25, 50, 70, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리 박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다. 에틸렌디아민과 아세트산의 농도가 증가함에 따라서 구리와 SiO_2 박막의 식각속도는 급격하게 감소하였으며 반면에 SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 0.2에서 0.85사이를 유지 하였다. 식각가스에 소량의 아세트산을 첨가하여 식각함으로써 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에 비하여 전반적인 구리 및 SiO_2 하드마스크의 식각속도는 다소 증가하였다.

[0070] 도7은 에틸렌디아민, 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 4:1로 고정하여 (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도비를 25, 50, 70, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리 박막의 식각 프로파일들을 보여준다. 도 7(b)의 25% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도에서는 식각된 박막의 측면에 재증착의 발생이 관찰되지만, 도 7(c)의 50% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도, 도 7(d)의 75% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도 및 도 7(d)의 100% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도에서는 구리의 측면에 재증착이 관찰되지 않았으며, 식각된 구리 박막의 식각경사도 80~90도의 매우 높은 이방성 식각프로파일을 나타낸다.

[0071] **실시예 3: 에틸렌디아민($(NH_2)_2C_2H_4$) : 아세트산(CH_3COOH) (7:3) / Ar**

[0072] SiO2 하드마스크 식각 후에 구리를 식각할 때 사용되는 식각가스는 에틸렌디아민과 아세트산이 7:3 부피비로 혼합되며, 아르곤을 포함하는 혼합가스를 사용한다. 그 외의 조건은 비교예 1과 동일하다.

[0073] 도8은 에틸렌디아민, 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 7:3로 고정하여 (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다. 에틸렌디아민과 아세트산의 농도가 증가함에 따라서 구리와 SiO_2 박막의 식각속도는 급격하게 감소하였으며 반면에 SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 0.1에서 0.7사이를 유지 하였다. 식각가스에 소량의 아세트산을 첨가하여 식각함으로써 에틸렌디아민과

아르곤의 혼합가스에 비하여 전반적인 구리 및 SiO_2 하드마스크의 식각속도는 다소 증가하였다.

[0074] 도9는 에틸렌디아민, 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 7:3로 고정하여 (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다. 도 9(a)의 25% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도에서는 식각된 박막의 측면에 재증착의 발생이 관찰되지만, 도 9(b)의 50% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도, 도 9(c)의 75% (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도 및 도 9(d)의 100%(에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도에서는 구리의 측면에 재증착이 관찰되지 않았을 뿐만 아니라, 식각된 구리 박막의 식각경사도 70~80도의 우수한 이방성 식각프로파일을 나타낸다.

[0075] 도10은 에틸렌디아민, 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하여 (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도비를 85%의 농도로 고정하여 구리박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여주는 것이고 식각조건은 300 W-900 W ICP rf power, 300 V dc-bias voltage, 그리고 0.67 Pa 의 공정압력이다.

[0076] 도 11은 도10과 동일한 식각조건에서 도 11(a)는 300 W의 ICP rf power, 도 11(b)는 500 W의 ICP rf power, 도 11(c)는 700 W ICP rf power, 그리고 도 11(d)는 900 W ICP rf power에서 식각된 구리 박막의 식각프로파일들이다. 표준 식각조건은 300 V dc-bias voltage, 그리고 0.67 Pa 공정압력이다.

[0077] 그 결과, ICP rf power가 증가할수록 Cu와 SiO2의 식각속도는 직선적으로 증가하였다. SiO2 하드마스크에 대한 구리박막의 식각선택도는 약 0.3-0.5 정도의 값을 보였다.

[0078] 식각프로파일 측면에서는 모든 조건들에서 식각된 측면에 재증착은 발생하지 않았으며 rf power가 점진적으로 증가함에 따라서 식각프로파일의 다소 개선되어 식각 이방성이 증가하는 것이 관찰되었다. 700 W와 900 W의 식각 조건에서는 식각 후 하드마스크와 구리박막의 측면에서 재증착 물질의 관찰되지 않았으며 매우 가파른 약 75도의 식각경사가 관찰되었다. 일반적으로 ICP rf power가 증가하면 반응기내의 플라즈마 밀도가 증가하게 되어 더 많은 라디칼과 더 많은 양이온들이 생성되어서 박막들의 식각속도들은 증가하게 되며 식각 프로파일의 이방성(anisotropy)에도 도움이 된다.

[0079] 도12는 에틸렌디아민, 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하여 (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도비를 85%의 농도로 고정하여 구리박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여주는 것이고 식각조건은 500 W ICP rf power, 200-400 V dc-bias voltage, 그리고 0.67 Pa 의 공정압력이다.

[0080] 도 13은 도12와 동일한 식각조건에서 도 13(a)는 200 V dc-bias voltage, 도 13(b)는 300 V, 그리고 도 13(c)는 400 V 에서 식각된 구리 박막의 식각프로파일들이다. 표준 식각조건은 500 W ICP rf power, 200-400 V dc-bias voltage 그리고 0.67 Pa 공정압력이다.

[0081] 그 결과, dc-bias voltage가 증가함에 따라서 구리 박막과 SiO2 하드마스크의 식각속도는 선형적으로 증가하였고 결과적으로 SiO2 하드마스크 대한 구리 박막의 식각선택도도 약 0.2에서 0.5까지 증가하였다.

[0082] 모든 조건에서 식각된 구리박막의 측면에 재증착 물질은 관찰되지 않았으며 dc-bias voltage가 증가함에 따라서 식각경사(식각이방성)는 개선되어 400 V의 식각조건에서는 식각 경사는 약 75도 이상으로 개선되었다.

[0083] dc-bias voltage가 증가하면 플라즈마내의 양이온들이 더 큰 에너지로 기판쪽으로 끌려와서 강하게 충돌하게 되어 박막이 제거되거나 표면에 남아 있는 식각생성물들이 제거되어 전반적으로 박막의 식각속도가 증가하게 되며 깨끗한 식각 프로파일이 얻어진다. 그러나 과도한 dc-bias voltage는 양이온의 과도한 에너지에 의하여 박막의 스퍼터링 효과를 나타내어 식각 후에 재증착물질로 남게 될 수 있다.

[0084] 도14는 에틸렌디아민, 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하여 (에틸렌디아민 + 아세트산) 혼합물의 농도비를 85%의 농도로 고정하여 구리박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여주는 것이고 식각조건은 500 W ICP rf power, 300 V dc-bias voltage, 그리고 0.13-01.3 Pa 의 공정압력이다.

[0085] 도 15는 도14와 동일한 식각조건에서 도 15(a)는 0.13 Pa, 도 15(b)는 0.67 Pa, 그리고 도 15(c)는 1.3 Pa의 공정압력에서 식각된 구리 박막의 식각프로파일들이다. 표준 식각조건은 500 W ICP rf power, 300 V dc-bias

voltage 그리고 0.13-1.3 Pa 공정압력이다.

[0086] 그 결과, 공정 압력이 증가함에 따라서 구리와 SiO2 박막의 식각속도는 점진적으로 감소되었으며 SiO2 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각 선택도는 약 0.38에서 0.41의 범위 내에서 미미한 변화가 있었다.

[0087] 구리박막의 식각프로파일 측면에서는 공정압력이 낮아지면서 식각경사가 개선되는 것이 관찰되었다. 즉, 0.67 Pa에서 식각된 구리박막의 식각경사는 약 70도이었으나 0.13 Pa에서 식각된 경우의 식각경사는 약 76도로 다소 향상되었으며 식각 후 재증착 물질은 관찰되지 않았다. 반면에 1.3 Pa에서 식각된 경우에는 식각경사가 약 65도로 다소 감소하였다.

[0088] 이러한 결과는 일반적으로 0.13 Pa의 저압에서는 mean free path가 크게 증가하여 플라즈마 내에서 생성된 라디칼이나 이온들이 충돌 없이 효과적으로 박막표면에 도달하게 되어 더 많은 라디칼과 이온들이 박막 표면과 화학반응 및 스퍼터링 등과 같은 반응에 참여하게 되어 식각속도가 증가하고 식각프로파일이 개선되는 효과가 얻어진다.

[0089] 도16은 에틸렌디아민과 아르곤, 에틸렌디아민, 아세트산 및 아르곤의 혼합가스들로부터 생성된 플라즈마내의 활성성분들을 optical emission spectroscopy (OES) 의하여 측정한 결과들이다. 도16(a)는 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스, 도16(b)는 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하여 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 변화시키면서 측정한 OES 결과이고 도16(c)는 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 4:1로 고정하여 에틸렌디아민과 아세트산 혼합물과 아르곤과의 농도비를 변화시키면서 측정한 OES 결과이다.

[0090] 도16(a)의 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스의 경우에는, 에틸렌디아민의 농도가 증가함에 따라서 [CN]과 [H] 농도가 점진적으로 증가하고 특히 [CN]의 강도가 크게 증가하여 구리박막과의 반응 가능성을 예측할 수 있다. 도16(b)의 경우에는 에틸렌디아민과 아세트 산의 혼합가스의 농도가 증가함에 따라서 [CN]과 [H]의 강도는 증가하였으나, 도16(a)의 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스의 경우보다 각 활성종들의 강도는 다소 감소되었다. 또한 75%의 농도(에틸렌디아민과 아세트산 부피비는 9:1)에서 [CN]의 최대 강도를 확인할 수 있었다. 도16(c)의 경우에는 에틸렌디아민과 아세트 산의 부피비가 4;1로서 [CN]과 [H]의 강도가 크게 감소하였으며 이는 활성종과 구리박막과의 반응의 감소를 의미하는 것으로 식각속도의 감소 또는 식각 프로파일의 열화 등으로 나타날 수 있다.

[0091] 도17은 아세트산, 에틸렌디아민과 아르곤, 에틸렌디아민과 아세트산의 혼합가스와 아르곤 가스의 혼합가스들을 이용하여 식각된 구리 박막표면에 대한 XPS 분석의 결과이다. (a) Cu 2p, (b) C 1s, (c) N 1s의 narrow scan의 결과들이다. 도17(a)의 Cu 2p narrow scan들을 살펴보면 에틸렌디아민 가스의 경우에 CuCN의 화합물이 식각된 구리 박막표면에서 발견된다. 이는 에틸렌디아민과 구리박막이 표면반응을 일으켰다는 의미이고 에틸렌디아민에 아세트산 가스와 아르곤가스가 첨가되어 에틸렌디아민과 아세트산이 9:1의 혼합비로 구성된 에틸렌디아민과 아세트산의 혼합가스의 농도가 25%, 50%, 75%, 그리고 100%로 증가함에 따라서 CuCN의 peak의 강도가 점진적으로 증가하였으며 이러한 결과도 에틸렌디아민과 구리박막이 표면반응을 일으켰다는 것을 의미한다. 도17(b)의 C 1s narrow scan에서는 에틸렌디아민의 가스의 농도가 증가할수록, 에틸렌디아민과 아세트산의 혼합가스의 농도가 증가할수록 표면에 생성되는 C-C/C-H를 포함하는 고분자박막이 감소하고 CuCN의 반응생성물이 증가하는 것으로 사료된다. 도17(c)의 N 1s narrow scan의 경우에는, 에틸렌디아민 가스로 식각하였을 때 매우 강한 CuCN의 peak가 관찰되며 약 399.7 eV의 위치에서 N을 포함하는 물질인 -[CHCNH$_2$CH$_2$]- 이 식각된 구리박막의 표현에 형성되고 있는 것으로 예상된다. 에틸렌디아민과 아세트산의 혼합가스의 농도가 증가함에 따라서 CuCN의 peak가 증가하는 경향은 동일하며 약 399.7 eV의 위치에서 미확인된 peak인 -[CHCNH$_2$CH$_2$]-의 존재도 동일하게 예상된다. 결론적으로 에틸렌디아민가스는 구리박막과 현재의 식각조건에서 표면반응을 진행하여 C-C/C-H/C-N을 포함하는 박막이 구리표면에 순간적으로 증착되어 식각이방성을 형성하는 데 도움을 주는 것으로 판단된다. 이러한 결과들은 앞에서 제시한 각각의 가스들에 대한 식각속도와 식각프로파일 결과들과 잘 일치함을 알 수 있다.

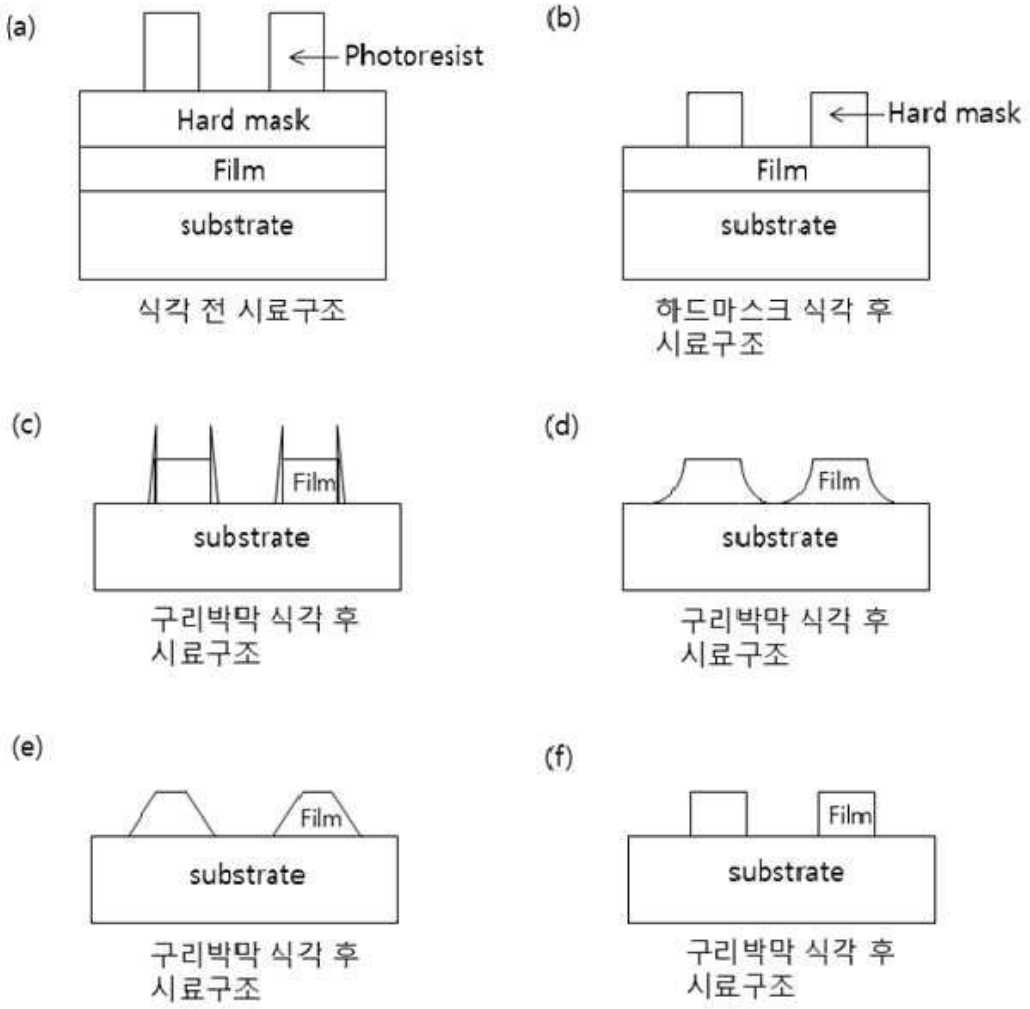
[0092] 도18(a)는 에틸렌디아민, 아세트산 및 아르곤을 포함하는 혼합가스에서 에틸렌디아민과 아세트산의 부피비를 9:1로 고정하여 85%의 (에틸렌디아민+아세트산) 혼합물의 농도에서 식각되고 SiO2 하드마스크가 제거된 구리 박막의 식각프로파일이다. 150 nm의 라인 패턴으로서 측면의 식각경사는 약 76도이다. 도18(b)는 (a)에서 관찰된 SEM 사진을 고배율로 확대한 TEM의 식각 프로파일을 보여주고 있다. 식각된 구리박막의 측면에 재증착이 존재하지 않는 이방성 식각프로파일을 보여주고 있다.

[0093] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시 형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점

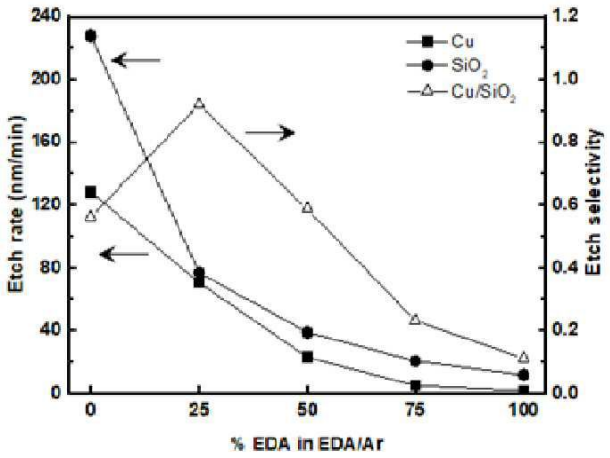
은 맹백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

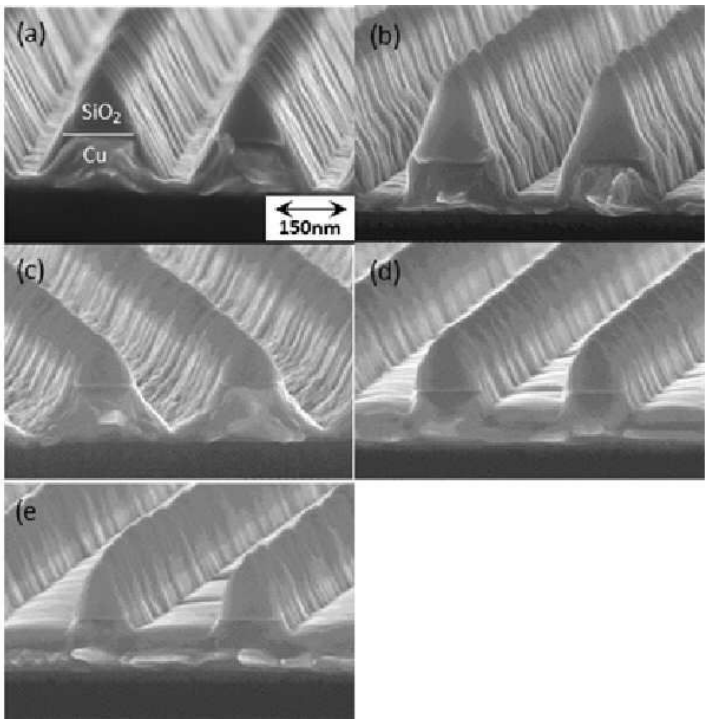
도면1



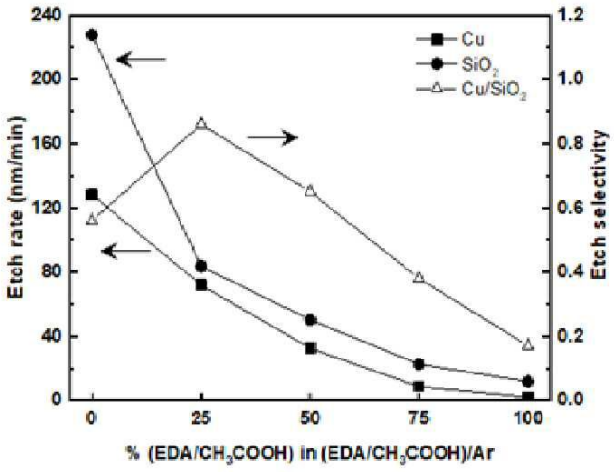
도면2



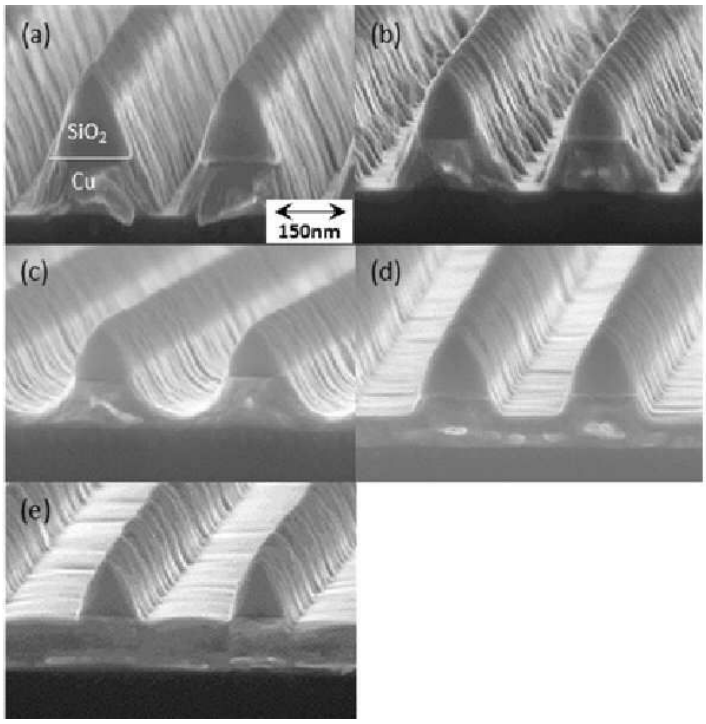
도면3


(a)
SiO2
Cu
150nm
(b)
(c)
(d)
(e)

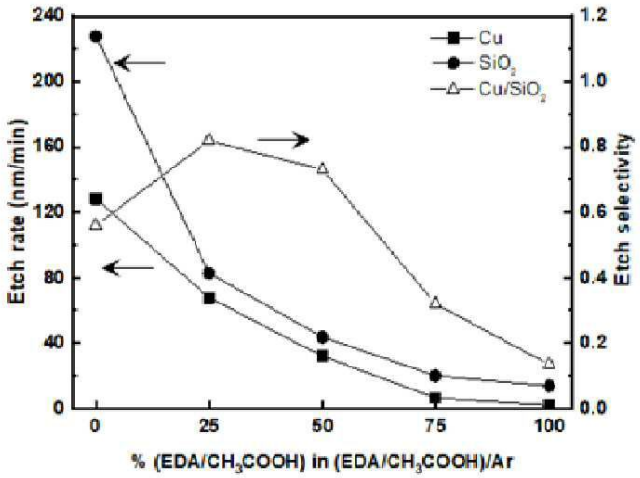
도면4


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
% (EDA/CH3COOH) in (EDA/CH3COOH)/Ar
0
40
80
120
160
200
240
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
25
50
75
100

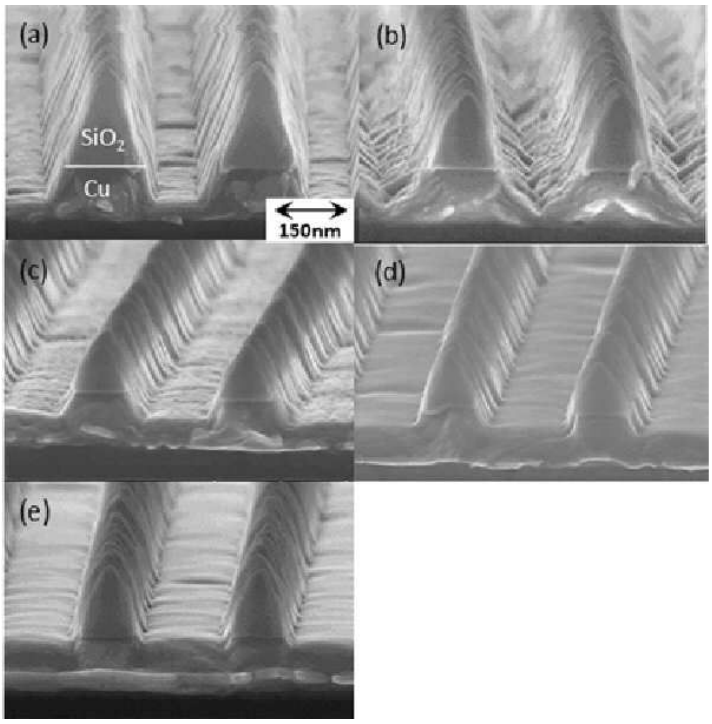
도면5


(a)
SiO2
Cu
150nm
(b)
(c)
(d)
(e)

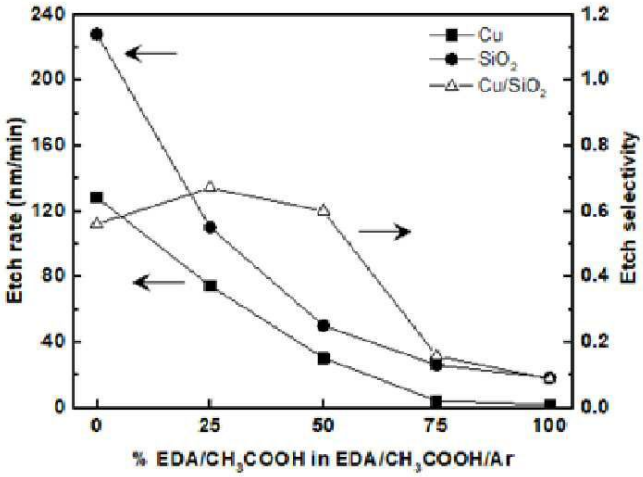
도면6


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
% (EDA/CH3COOH) in (EDA/CH3COOH)/Ar
0
40
80
120
160
200
240
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
25
50
75
100

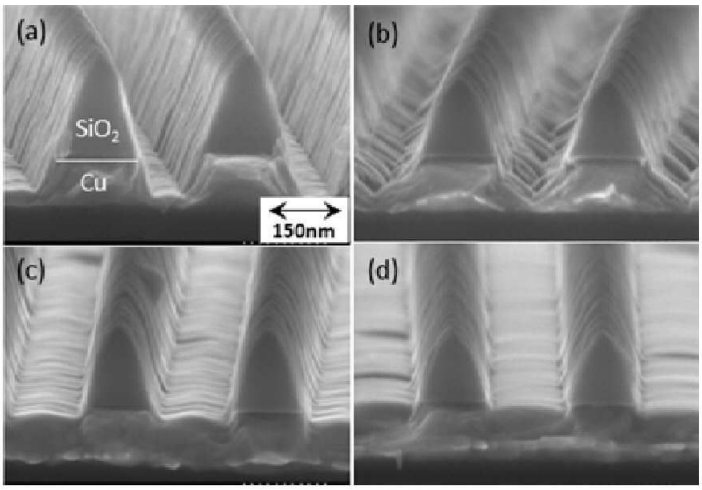
도면7


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
SiO2
Cu
150nm

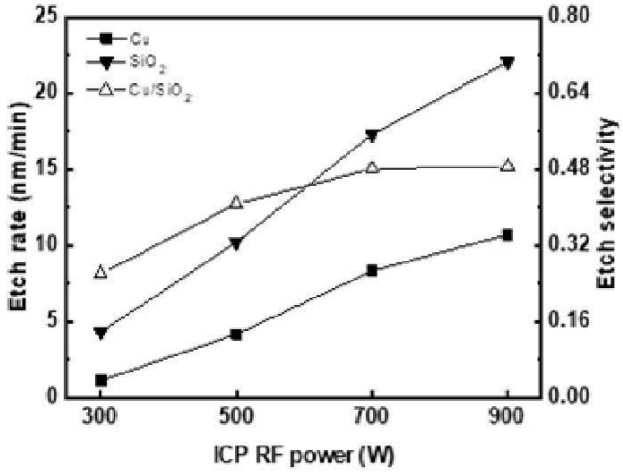
도면8


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
% EDA/CH3COOH in EDA/CH3COOH/Ar
0
40
80
120
160
200
240
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
25
50
75
100

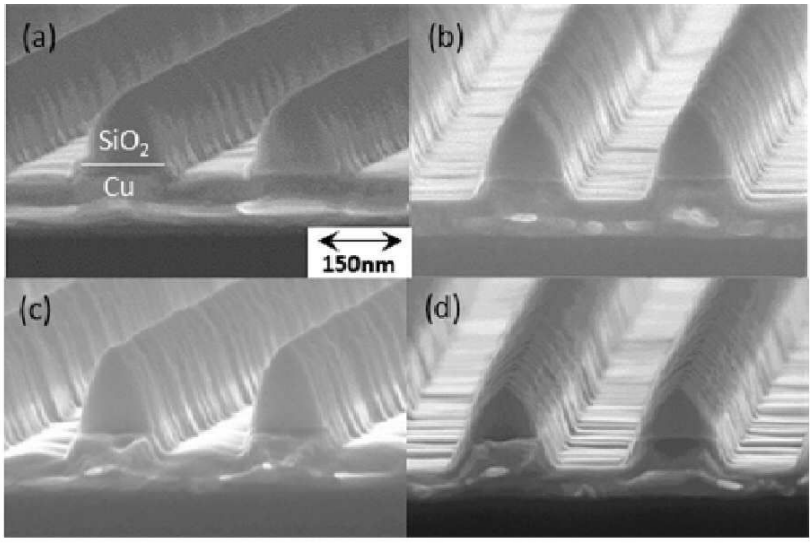
도면9



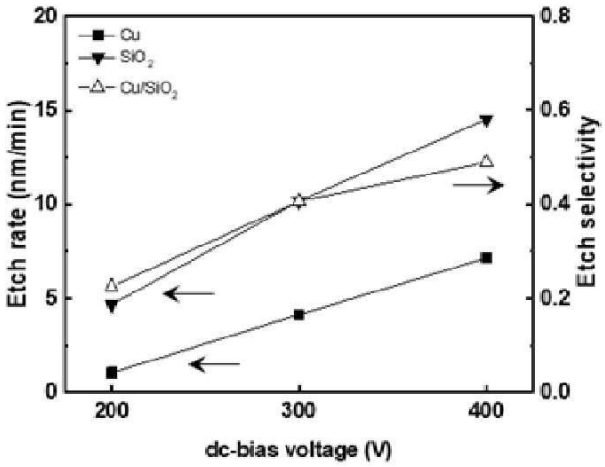
도면10



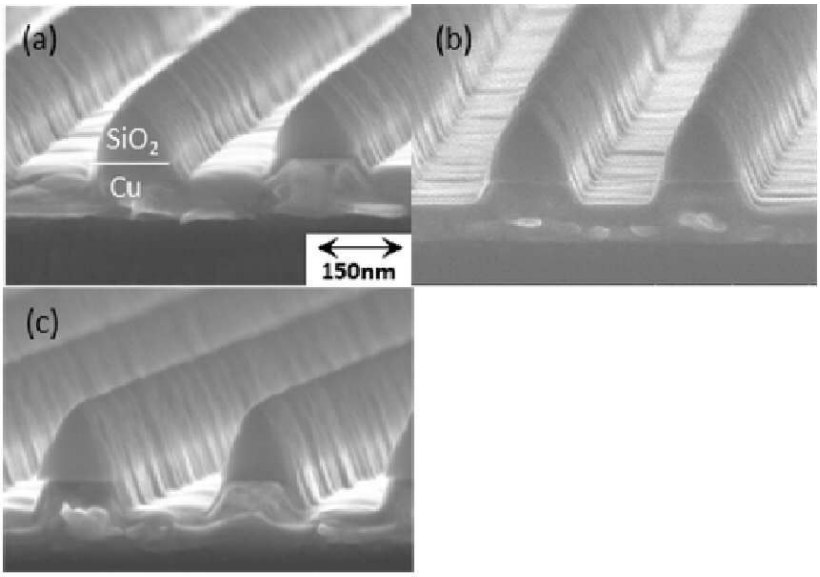
도면11



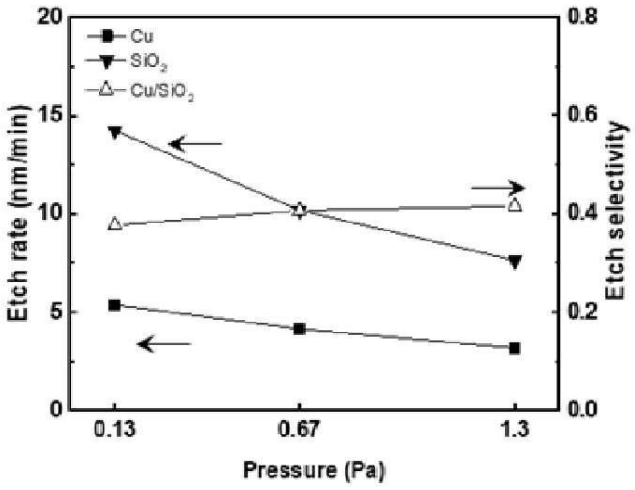
도면12


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
dc-bias voltage (V)
0
5
10
15
20
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
200
300
400

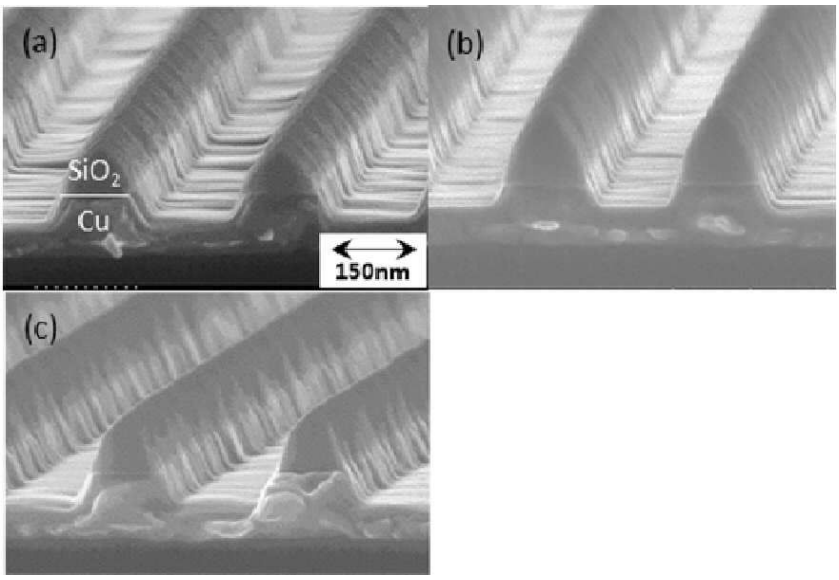
도면13


(a)
SiO2
Cu
150nm
(b)
(c)

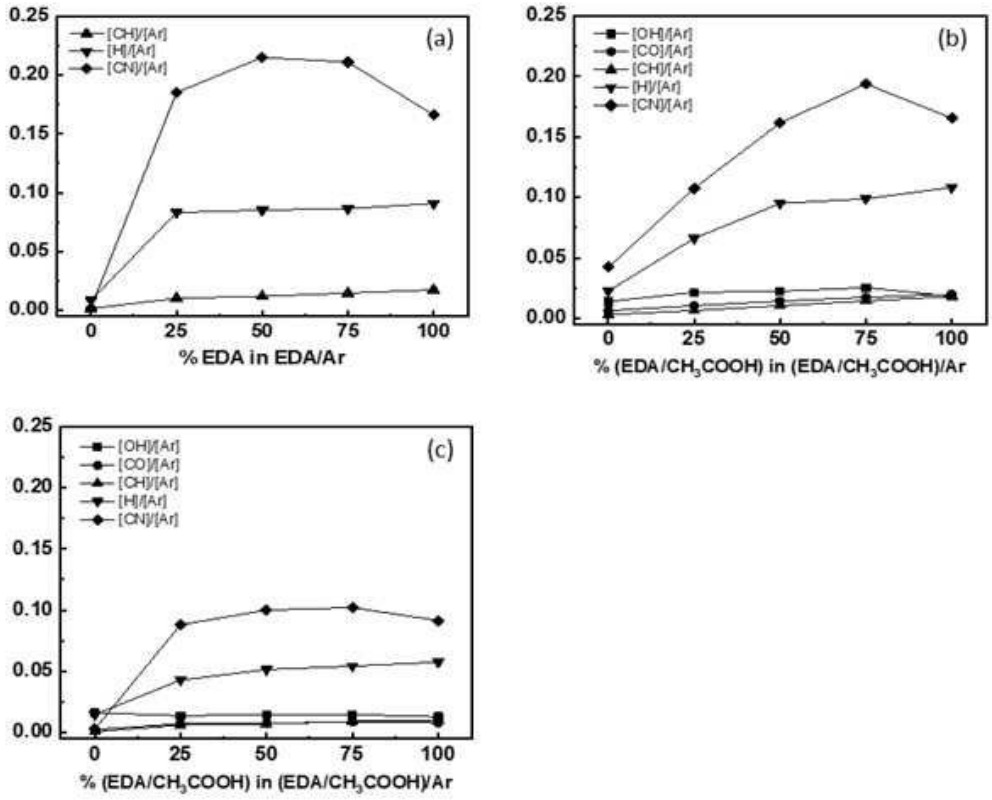
도면14


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
Pressure (Pa)
0.13
0.67
1.3
0
5
10
15
20
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8

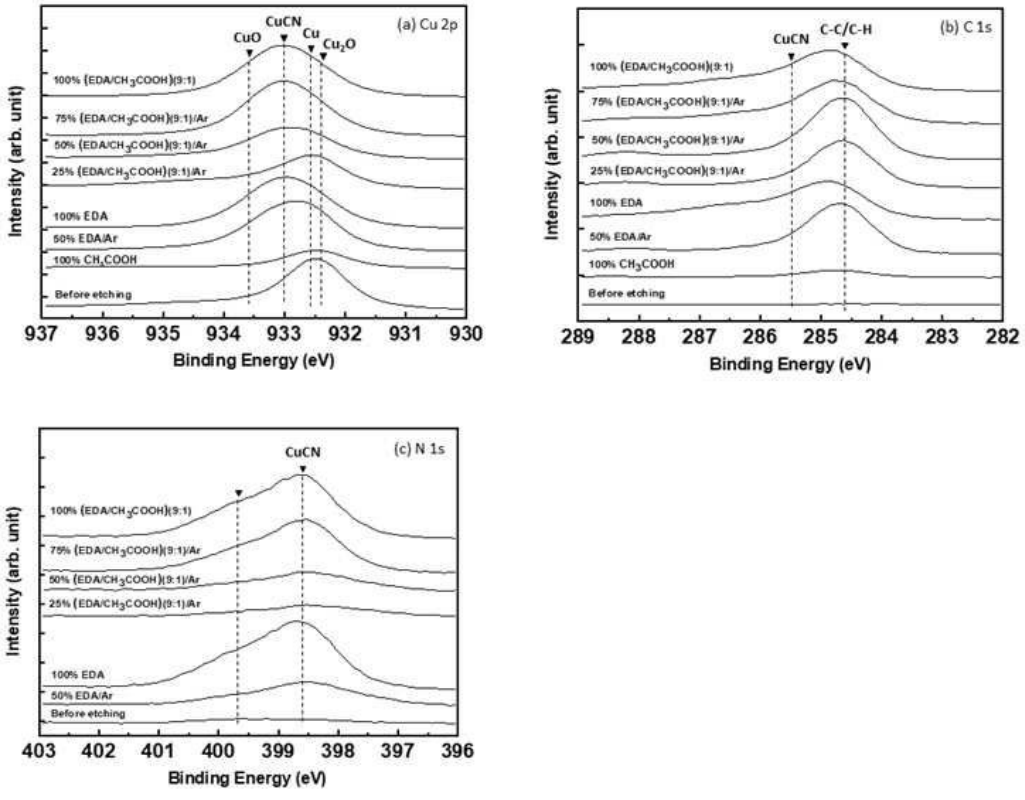
도면15


(a)
SiO2
Cu
150nm
(b)
(c)

도면16


(a)
[CH]/[Ar]
[H]/[Ar]
[CN]/[Ar]
% EDA in EDA/Ar
(b)
[OH]/[Ar]
[CO]/[Ar]
[CH]/[Ar]
[H]/[Ar]
[CN]/[Ar]
% (EDA/CH3COOH) in (EDA/CH3COOH)/Ar
(c)
[OH]/[Ar]
[CO]/[Ar]
[CH]/[Ar]
[H]/[Ar]
[CN]/[Ar]
% (EDA/CH3COOH) in (EDA/CH3COOH)/Ar

도면17


(a) Cu 2p
CuO
CuCN
Cu
Cu2O
100% (EDA/CH3COOH)(9:1)
75% (EDA/CH3COOH)(9:1)/Ar
50% (EDA/CH3COOH)(9:1)/Ar
25% (EDA/CH3COOH)(9:1)/Ar
100% EDA
50% EDA/Ar
100% CH3COOH
Before etching
Intensity (arb. unit)
Binding Energy (eV)
(b) C 1s
CuCN
C-C/C-H
Intensity (arb. unit)
Binding Energy (eV)
(c) N 1s
CuCN
Intensity (arb. unit)
Binding Energy (eV)

도면18

