



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월10일
(11) 등록번호 10-1977132
(24) 등록일자 2019년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23F 4/00 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
H01L 21/3213 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23F 4/00 (2013.01)
H01L 21/3065 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0172134
(22) 출원일자 2018년12월28일
심사청구일자 2018년12월28일
(56) 선행기술조사문헌
JP04199824 A*
JP2003526191 A*
KR1020170023850 A*
JP04199819 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대
학교)
(72) 발명자
정지원
서울특별시 양천구 목동동로 130 신시가지14단지
아파트 1408-1201
최재상
인천광역시 남구 인하로119번길 39, 101
(74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 13 항

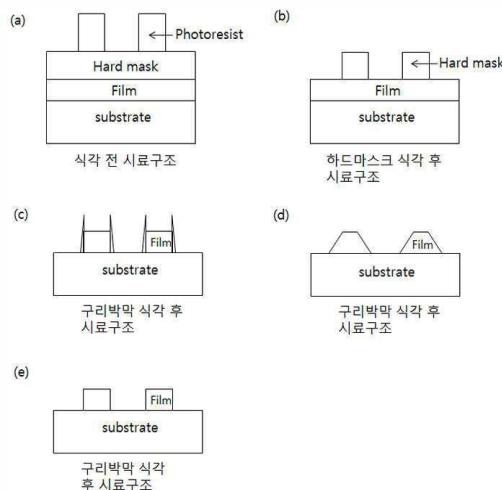
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 구리 박막의 건식 식각방법

(57) 요약

본 발명은 구리 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리 박막에 대하여 NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질(piperidine, piperazine, 1,4,7-Triazacyclononane(TACN), 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane(Cyclen), 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane(Cyclam) 및 불활성 가스등을 포함하는 혼합 식각가스의 농도 등을 포함한 최적의 식각공정 조건을 적용함으로써, 종래 구리 박막의 식각법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 빠른 식각속도 및 높은 이방성 (또는 식각 경사)의 식각프로파일을 제공할 수 있는 구리 박막의 식각방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/32136 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10080450

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발사업(시스템 반도체)

연구과제명 구리 건식 식각용 비온실 식각가스 개발 및 구리 박막의 건식 식각공정 개발 (2차년도)

기 여 율 50/100

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10080450

부처명 반도체연구조합

연구관리전문기관 (사)한국반도체연구조합

연구사업명 미래소자 원천기술개발사업

연구과제명 구리 건식 식각용 비온실 식각가스 개발 및 구리 박막의 건식 식각공정 개발 (2차년도)

기 여 율 50/100

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계;
- (b) 할로젠 가스 및 할로젠화물 가스 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 가스의 도입 없이, NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크된 구리 박막을 식각하는 단계;
- 를 포함하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질은 피페리딘(piperidine), 피페라진(piperazine), 1,4,7-트리아자사이클로노난 (1,4,7-Triazacyclononane[TACN]), 1,4,7,10-테트라자사이클로도데칸 (1,4,7,10-Tetraazacyclododecane[Cyclen]), 1,4,8,11-테트라자사이클로테트라데칸 (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane[Cyclam]) 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도는 3 내지 5인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 4

제 1항에 있어서

상기 (a) 단계의 하드마스크는 이산화규소 (SiO₂), 질화규소(Si₃N₄), Ti, TiN, Ta, W 또는 비정질 탄소(amorphous carbon) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N₂로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 혼합가스에서 NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질의 농도는 25 vol% 이상에서 75 vol% 이하인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질은 피페리딘(piperidine)인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 기관의 온도는 10℃ 내지 20℃인 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

청구항 9

(a) 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계;

(b) 할로젠 가스 및 할로젠화물 가스 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 가스의 도입 없이, 피페리딘(piperidine), 알코올류(R-OH) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계;

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

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합가스에서 알코올류의 농도는 5 vol% 이상에서 20vol% 이하인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N₂로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 기관의 온도는 10℃ 내지 20℃인 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조되며, 70° 이상의 식각경사를 가지는 구리박막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리 박막에 대하여 NH를 포함한 유기 킬레이터 물질을 이용하여 최적의 식각공정 조건을 적용한 구리 박막의 식각방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 구리는 여러 가지 디바이스에서 전극물질로 널리 사용되고 있으나 반도체소자부문에서는 일부의 소자에서만 사용되고 알루미늄이 더 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나 소자의 미세선평이 수 나노미터(nm)로 축소됨에 따라 알루미늄 배선을 통해 흐르는 전류 밀도를 증가시킨다. 이는 기존의 알루미늄으로 제작하는 금속 배선의 경우 높은 전류 밀도에서 열악한 전하이동 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 $\mu\Omega\text{cm}$, Cu: 1.7 $\mu\Omega\text{cm}$), 기존의 알루미늄보다 원자량 및 용융점이 높은 특성에 기인하여 높은 전류 밀도에서도 전하이동에 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 미세선평이 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 트렌치를 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 대한 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 HCl 용액이나 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 hexafluoroacetylacetoneate (hfac)를 이용하고 기판을 90-160 °C로 가열하여 용점 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 μm 이하의 경우에는 도 1의 (b)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 식각 공정들을 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 식각된 패턴의 측면에 재증착이 발생하는 문제가 있다. 또한, 최적화되지 않은 식각 가스 또는 식각 조건으로 식각을 수행하는 경우 재증착

의 발생은 감소할 수가 있으나 도 1의 (c)에 나타난 바와 같이 식각된 측면경사(식각 경사)가 매우 완만하여 미세패턴의 식각에 적용하기 어려운 문제가 발생한다.

[0013] 따라서, 적절한 식각 가스 및 이의 농도 조절을 통한 빠른 식각속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공할 수 있는 구리박막의 식각기술에 대한 요구는 지속적으로 요구되고 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 하드마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계; (b) 할로젠 가스 및 할로젠화물 가스 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 가스의 도입 없이, NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크된 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법을 제공한다.

[0018] 본 발명은 상기 (b) 단계에서 NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질은 피페리딘(piperidine), 피페라진(piperazine), 1,4,7-트리아자사이클로노난 (1,4,7-Triazacyclononane[TACN]), 1,4,7,10-테트라자사이클로도데칸 (1,4,7,10-Tetraazacyclododecane[Cyclen]), 1,4,8,11-테트라자사이클로테트라데칸 (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane[Cyclam]) 중 어느 하나 이상일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명에서 상기 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도는 3 내지 5일 수 있으며, 상기 (a) 단계의 하드마스크는 이산화규소 (SiO₂), 질화규소(Si₃N₄), Ti, TiN, Ta, W 또는 비정질 카본(amorphous carbon) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0021] 한편, 상기 (b) 단계에서의 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N₂로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 (b) 단계에서의 혼합가스에서 NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질의 농도는 25 vol% 이상에서 75 vol% 이하일 수 있고, 상기 NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질은 피페리딘(piperidine)일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 (c) 단계에서 기판의 온도는 10℃ 내지 20℃일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일례는, (a) 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계; (b) 할로젠 가스 및 할로젠화물 가스 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 가스의 도입 없이, 피페리딘(piperidine), 알코올류(R-OH) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마

를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크된 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법을 제공한다.

[0024] 본 발명은 상기 혼합가스에서 피페리딘(piperidine)의 농도는 5 vol% 이상에서 20vol% 이하일 수 있고, 상기 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도는 1 내지 3 일 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에서 상기 (b) 단계에서의 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N₂로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 (c) 단계에서 기판의 온도는 10℃ 내지 20℃일 수 있다

[0026] 본 발명의 또 다른 일례는, 상기 기재된 방법으로 제조되며, 70 ° 이상의 식각경사를 가지는 구리박막을 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명에서, 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.

발명의 효과

[0029] 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.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 박막 식각 전/후의 측면구조를 개략적으로 나타낸 것으로, (a)는 식각 전의 박막구조이고, (b)는 하드 마스크 식각후 구리 박막 식각전의 박막구조이고, (c)는 종래 이온 밀링 식각법으로 식각된 박막구조이며, (d)와 (e)는 종래 반응성 이온 식각법으로 식각된 박막구조이다.

도 2는 piperidine을 이용한 구리박막에 대한 반응성 실험 사진이다. 비이커에 일정량의 piperidine 용액을 넣고 용액의 온도를 60도, 90도, 120도, 150도로 변화하여 각각의 용액 내에서 그리고 용액으로부터 발생하는 기체와의 반응속도를 측정하였다.

도 3은 piperidine/Ar 가스를 이용하여 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법에 의하여 piperidine의 농도를 변화하여 식각된 구리 박막과 SiO₂ 하드 마스크의 식각속도 및 하드마스크에 대한 구리박막의 식각선택도를 보여준다.

도 4는 piperidine/Ar 가스를 이용하여 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법에 의하여 piperidine의 농도를 변화하여 식각된 1 μm line 패턴의 SiO₂/Cu 박막에 대한 식각프로파일들을 보여준다.

도 5는 piperidine/Ar 가스를 이용하여 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법에 의하여 piperidine의 농도를 변화하여 식각된 0.5 μm (500 nm) line 패턴의 SiO₂/Cu 박막에 대한 식각프로파일들을 보여준다.

도 6은 C₂H₅OH/piperidine/Ar 가스를 이용하여 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법에 의하여 C₂H₅OH의 농도를 변화하여 식각된 구리 박막과 SiO₂ 하드 마스크의 식각속도 및 하드마스크에 대한 구리박막의 식각선택도를 보여준다.

도 7은 C₂H₅OH/piperidine/Ar 가스를 이용하여 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법에 의하여 C₂H₅OH의 농도를 변화하여 식각된 0.5 μm (500 nm) line 패턴의 SiO₂/Cu 박막에 대한 식각프로파일들을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

- [0032] 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.
- [0033] 본 발명에 따른 구리 박막의 식각방법은 (a) 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계; (b) 할로젠 가스 및 할로젠화물 가스 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 가스의 도입 없이, NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크된 구리 박막을 식각하는 단계에서 마스크된 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 이하 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0035] 상기 (a) 단계에 있어서 하드마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계는 하드마스크/구리 박막을 포토레지스트 마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계(a1), 상기 마스크된 하드마스크를 식각시키는 단계(a2) 및 상기 포토레지스트 마스크를 제거하는 단계(a3)를 포함하며, 이는 포토레지스트 마스크를 이용하여 하드마스크를 패터닝하는 공정을 의미한다.
- [0036] 상기 (a) 단계의 하드마스크는 SiO_2 , Si_3N_4 등의 세라믹계열, Ti, TiN, Ta, W 등의 금속계열, 및 비정질 탄소(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.
- [0037] 본 발명에 있어서, 식각선택도는 하드마스크의 식각속도에 대한 구리박막의 식각속도를 의미하며, 하기 식 1과 같이 계산될 수 있다.
- [0038]
$$(\text{식각선택도}) = (\text{구리박막의 식각속도}) / (\text{하드마스크의 식각속도}) \quad (\text{식 1})$$
- [0039] 일례로, 상기 (a1) 단계는 이산화규소(SiO_2)/구리 박막을 포토레지스트 마스크로 패터닝하여 마스크한 후, 상기 (a2) 단계는 $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 가스로부터 생성된 플라즈마를 이용하여 마스크된 이산화규소(SiO_2)/구리 박막에서 이산화규소(SiO_2)를 식각하는 단계이며, 이어서 진행되는 상기 (a3) 단계는 산소가스의 플라즈마를 이용하여 상기 포토레지스트 마스크를 제거하여 하드마스크로 마스크된 구리박막을 수득할 수 있다.
- [0040] 상기 (b) 단계에서의 NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질은 piperidine, piperazine, 1,4,7-Triazacyclononane(TACN), 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane(Cyclen), 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane(Cyclam)들로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기 (b) 단계에서의 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N_2 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0042] NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질과 Ar의 혼합가스에서 NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질의 농도는 25 vol%이상에서 75 vol%이하의 범위에서 실시하고 나머지는 Ar의 불활성 기체로 채워서 구리를 식각할 수 있다.
- [0043] 순수한 아르곤 가스를 이용할 경우에는 아르곤 이온에 의한 물리적 식각이 이루어지기 때문에 식각된 구리박막의 주변에 많은 양의 재증착이 발생한다. NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질이 25 vol% 미만이면, 구리 박막의 측벽에 재증착 물질이 다량 발생하고, 75 vol% 초과이면, 구리박막은 식각이 되나 SiO_2 하드마스크 위에는 소량의 증착물이 하드마스크 위에 생성되고, NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질이 100 vol%이면 구리 박막이 식각되지 않는다.
- [0044] NH기(아민)를 포함하는 유기킬레이터 물질이 25 vol%에서 75 vol%까지 증가시켜서 식각할 경우에는 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 점점 감소되며, 개선된 식각 경사를 얻을 수 있다. 75 vol% 경우에는 재증착이 발생하지 않고 약 70도의 식각경사가 얻어진다.
- [0045] 상기 (b) 단계의 플라즈마화는 유도결합플라즈마 반응성 이온식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온식각법, 자기증강반응성 이온식각법, 반응성 이온 식각법, 원자층 식각법 (atomic layer etching) 및 펄스 모듈레이션된 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 수행될 수 있다.
- [0046] 생성된 플라즈마를 이용하여 식각하는 단계에서 기판의 온도는 10℃ 내지 20℃일 수 있다. 본 발명은 식각 시에

는 구리박막이 로딩되는 기판을 가열하는 구성이 필요하지 않으며, 기판에 10~20℃인 쿨링 유체를 적용하여 저온에서 식각이 이루어질 수 있다. 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.

[0047] 한편, 본 발명에 의한 구리박막 식각방법에 의해서, 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도는 3 내지 5 이다.

[0048] <제조예 : 하드마스크의 패터닝>

[0049] SiO₂ 하드마스크의 패터닝은 SiO₂ 박막위에 일반적인 포토레지스트를 이용하여 리소그래피공정에 의하여 패터닝한 후에 C₂F₆/Ar의 가스에 의하여 식각하여 형성된다. 25%~30% C₂F₆의 농도에서 식각된 SiO₂ 박막은 약 85도 이상의 수직적인 식각경사를 갖게 된다.

[0051] 도 1(a)는 하드마스크와 구리박막의 식각 전의 시료의 구조이고 도 1(b)는 하드마스크가 C₂F₆/Ar의 가스에 의하여 건식 식각되어 약 85도 이상의 수직적인 식각경사를 갖는 SiO₂/Cu 시료를 제작하는 그림이다. 도 1(c)는 패터닝된 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 후에 식각된 측면에 재증착 물질의 형성은 없으나 식각된 구리 박막의 식각경사가 매우 완만하게 되어 원하는 사이즈의 구리 미세패턴을 형성할 수 없다. 도 1(e)는 구리박막의 식각 시에 적절한 식각가스를 사용하고 최적의 식각 반응조건들을 찾아서 수직적인 이방성 식각 프로파일을 보이는 도면이다.

[0052] 도 2는 하나의 NH를 포함하는 피페리딘 (piperidine) 킬레이터 화합물을 이용하는 실험으로서 용액의 온도를 60, 90, 120, 150 ℃로 가열하여 용액 내에서 또는 vapor와 각각 반응시키는 실험 방법을 보여준다.

[0053] 표 1은 다른 온도들로 가열된 용액 내에서 그리고 고온의 용액으로부터 발생된 vapor와 각각 10분 동안 반응시켜서 구리박막의 식각속도를 측정하여 구리 박막의 반응성을 조사한 결과이다.

[0054] 피페리딘은 상온에서 액상이며 106 ℃가 비등점이다. 용액의 온도가 60도 일 때에는 용액 내에서 구리 박막은 식각되지 않았으며 용액의 온도가 90도부터는 구리 박막들이 식각반응하기 시작하였다. 반면에 60도 와 90도의 피페리딘 용액으로부터 생성된 vapor는 구리와 반응하지 않았으나 120도와 150도의 피페리딘 용액으로부터 생성된 vapor는 구리와 반응하였다. 용액의 온도가 증가할수록 용액 및 vapor는 구리와 반응성이 증가하여 더 빠른 식각속도들을 나타내었다.

표 1

[0055]

solution temperature (℃)	Cu reaction rate in piperidine liquid (Å/min)	Cu reaction rate in piperidine vapor (Å/min)
60	0	0
90	62	0
120	94.7	52
150	129.2	88.4

[0056] <도 2에서의 실험조건들로부터 얻어진 piperidine과 구리박막과의 반응속도를 측정한 결과>

[0057] 표 2는 두 개의 NH기를 포함하는 피페라진(piperazine) 킬레이터 화합물을 이용하는 실험으로서 피페라진은 상온에서 고체이며 융점은 106도이며 비점은 146도로서 상온에서 용액화하기 위하여 ethylene glycol(EG)을 용매로 상온에서 피페라진을 용액으로 만들어서 실험한다. 40 ml의 ethylene glycol에 400 mg의 피페라진을 녹여서 용액으로 만들어서 100, 130, 160 그리고 190도로 가열하여 10분 동안 용액 내에서 그리고 용액으로부터 발생되는 vapor를 이용하여 구리와 반응시켜서 구리의 식각속도를 측정하였다.

[0058] 또한 용매인 ethylene glycol이 구리와 반응하는 지를 조사하기 위하여 용매만을 이용하여 동일한 실험을 실시하였다. 먼저 용매인 ethylene glycol의 용액에서는 구리의 반응속도가 매우 빨라서 100도에서 26 Å/min 이었고 190도에서는 92 Å/min 으로 크게 증가하였다. 반면에 용매인 ethylene glycol에 피페라진을 녹인 용액에서의 구리의 반응속도는 큰 변화를 보이지 않고 100도에서 27 Å/min, 190도에서는 98 Å/min 으로 약간

의 증가를 보였다.

- [0059] 이는 용매인 에틸렌 글리콜이 구리와 반응하고 있다는 것을 보여준다. 용액의 vapor와 구리와의 반응성 실험에서는 100도에서는 구리가 혼합 용액의 vapor와 반응하지 않았고 130도에서는 9 Å/min의 반응속도를 보였으며 190도에서는 31 Å/min의 반응속도를 보여주었다.

표 2

[0061] solution temperature (°C)	Cu etch rate in EG solution (Å/min)	Cu etch rate in EG+piperazine solution (Å/min)	Cu etch rate in EG vapor (Å/min)	Cu etch rate in EG+piperazine vapor (Å/min)
100	26	27	0	0
130	44	48	8	9
160	65	67	19	23
190	92	98	27	31

- [0062] <piperazine을 이용한 구리박막에 대한 반응성 실험 결과>

- [0063] 표 3은 세 개의 NH기를 포함하는 1,4,7-triazacyclononane (TACN) 킬레이터 화합물을 이용하는 실험으로서 TACN은 상온에서 고체이며 융점은 42-45도이며 비점은 254도로서 용액화하기 위하여는 용매가 필요하다. 주로 ethylene glycol을 이용하여 TACN을 용액화하여 기화시켰다. 용액의 온도를 150도부터 20도 간격으로 변화하여 270도 까지 가열하여 용액의 vapor를 생성하였다.

- [0064] 150도의 용액으로부터 생성되는 vapor와 구리박막의 식각속도는 34.7 Å/min이고 190도에서는 63 Å/min, 그리고 270도에서는 118.5 Å/min으로 가장 빠른 구리의 식각속도를 확보할 수 있었다.

표 3

[0066] temperature (°C)	Cu etch rate in EG vapor (Å/min)	Cu etch rate in EG+TACN vapor (Å/min)
150	12.4	34.7
170	21	48.2
190	27	63
210	37.6	79.5
230	45.1	91
250	52.3	101.7
270	63.5	118.5

- [0067] <1,4,7-Triazacyclononane(TACN)을 이용한 구리박막에 대한 반응성 실험 결과>

- [0068] 표 4는 표 1 내지 표 3에서 언급된 피페리딘, ethylene glycol(EG), 피페라진/EG, 그리고 TACN/EG 용액들과 구리 박막과의 반응 식각속도를 하나의 표에 모아 비교한 것이다.

- [0069] 각각의 온도가 상이하어 직접적으로 비교는 어렵지만 동일온도에서 비교한다면 상온에서 액체인 피페리딘에 대한 구리박막의 식각속도가 150도에서 88.4 Å/min으로 가장 빨랐으며 EG/TACN에 대한 구리의 식각속도는 34.7 Å/min이었고 EG/피페라진에 대한 구리의 식각속도는 160도에서 23 Å/min으로 가장 느렸다.

표 4

[0071] temperature (°C)	Cu reaction rate in piperidine vapor (Å/min)	Cu etch rate in EG vapor (Å/min)	Cu etch rate in EG+piperazine vapor (Å/min)	Cu etch rate in EG+TACN vapor (Å/min)
90	0			
100		0	0	-
120	52			
130		8	9	
150	88.4	12.4		34.7
160		19	23	

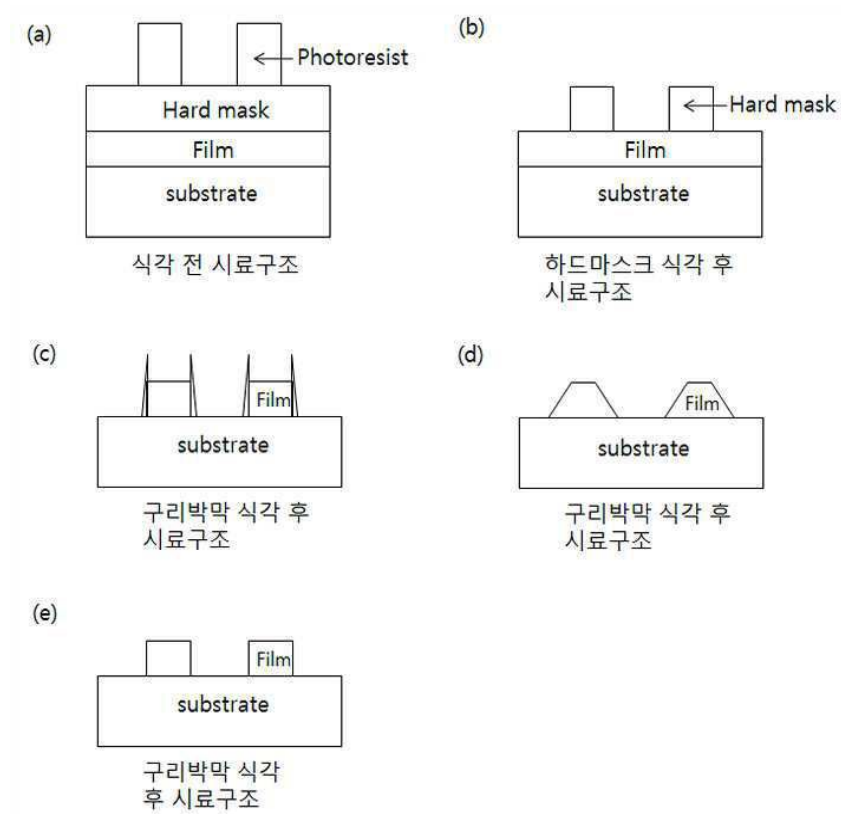
170		21		48.2
190		27	31	63
210		37.6		79.5
230		45.1		91
250		52.3		101.7
270		63.5		118.5

- [0072] <피페리딘, ethylene glycol(EG), 피페라진/EG, 그리고 TACN/EG 용액들과 구리 박막과의 반응 식각속도를 각각 온도에서 측정한 구리박막의 식각속도>
- [0073] 도면 3은 piperidine/Ar의 혼합가스에서 piperidine의 농도를 0%, 25%, 50%, 75%, 100%로 변화하여 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 이용하여 식각한 결과이다. piperidine의 농도가 증가할수록 구리박막 및 하드 마스크의 식각속도들은 점진적으로 감소하며 75% piperidine/Ar의 경우에는 구리박막은 식각이 되었으나 SiO₂ 하드마스크위에는 소량의 증착물이 하드마스크 위에 생성되었으며, 100% piperidine의 경우에는 아예 구리박막이 식각되지 않았다.
- [0074] 도면 4는 piperidine/Ar의 혼합가스에서 piperidine의 농도를 0%, 25%, 50%, 75%, 100%로 변화하여 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 이용하여 식각한 1 μ m line 패턴된 SiO₂/Cu의 식각 프로파일들이다. (a) pure Ar, (b) 25% piperidine/Ar, (c) 50% piperidine/Ar, (d) 75% piperidine/Ar의 농도에서 식각된 SiO₂/Cu의 식각프로파일을 보여준다. 순수한 아르곤 가스를 이용할 경우에는 아르곤 이온에 의한 물리적 식각이 이루어지기 때문에 식각된 구리박막의 주변에 많은 양의 재증착이 발생한다. Piperidine을 25%에서 75%까지 증가시켜서 식각할 경우에는 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 점점 감소되어, 75% piperidine/Ar의 경우에는 재증착이 발생하지 않았다. 식각 경사는 piperidine의 농도 25%, 50%, 75%에 대하여 각각 75, 72, 70도로 나타났다.
- [0075] 도면 5는 도면 4의 조건과 동일하며 0.5 μ m (500 nm) line 패턴된 SiO₂/Cu의 식각프로파일들이다. 1 μ m 패턴의 결과와 동일하게 piperidine을 25%에서 75%까지 증가시켜서 식각할 경우에 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 점점 감소하였고 100% piperidine의 경우에는 구리박막이 식각되지 않고 폴리머 필름이 증착되었다. (a) 25% piperidine/Ar, (b) 50% piperidine/Ar, (c) 75% piperidine/Ar, (d) 100% piperidine의 농도에서 식각된 SiO₂/Cu의 식각프로파일을 보여준다.
- [0076] 본 발명의 다른 일례는, (a) 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계; (b) 피페리딘(piperidine), 알코올류(R-OH) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크된 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법이다.
- [0077] 상기 혼합가스에서 피페리딘(piperidine)의 농도는 5 vol% 이상에서 20vol% 이하일 수 있고, 상기 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도는 1 내지 3 일 수 있고, 더불어, 식각경사 역시 70도 이상을 갖게 된다.
- [0078] 또한, 혼합가스에 알코올류를 포함하지 않은 경우와 동일하게, 본 발명에서 상기 (b) 단계에서의 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N₂로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 (c) 단계에서 기판의 온도는 10℃ 내지 20℃일 수 있다. 더불어, 식각경사 역시 70도 이상을 갖게 된다.
- [0079] 도면 6은 60% piperidine/Ar에 C₂H₅OH를 첨가하여 C₂H₅OH/60% piperidine/Ar의 혼합가스에서 C₂H₅OH의 농도를 0%, 5%, 10%, 15%, 20%로 변화하여 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 이용하여 식각한 결과이다. C₂H₅OH의 농도가 증가할수록 구리박막 식각속도는 점진적으로 감소하였으며 SiO₂ 하드마스크의 식각속도들은 거의 큰 변화가 없었다. 따라서 하드마스크에 대한 구리의 식각선택도는 점차적으로 감소하였다.
- [0080] 도면 7은 60% piperidine/Ar에 C₂H₅OH를 첨가하여 C₂H₅OH/60% piperidine/Ar의 혼합가스에서 C₂H₅OH의 농도를 0%, 5%, 10%, 15%, 20%로 변화하여 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 이용하여 식각한 SiO₂/Cu의 식각프로파일들이다. C₂H₅OH의 농도가 증가함에 따라서 식각 후의 재증착은 현저히 감소하였으며 5% C₂H₅OH의 경우에는 재증착이 관찰되지 않았으며 20% C₂H₅OH 농도에서는 구리의 식각경사도도 약 75이상으로 크게 개선되었음을 알 수 있었다. (a) 60% piperidine/Ar, (b) 5% C₂H₅OH/60% piperidine/Ar, (c) 10% C₂H₅OH/60%

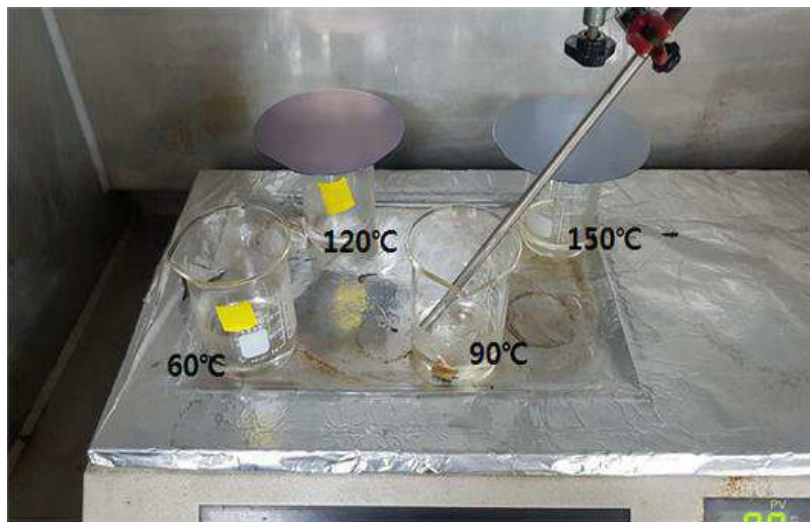
piperidine/Ar, (d) 15% C_2H_5OH /60% piperidine/Ar, (e) 20% C_2H_5OH /60% piperidine/Ar의 농도에서 식각된 SiO_2/Cu 의 식각프로파일을 보여준다.

도면

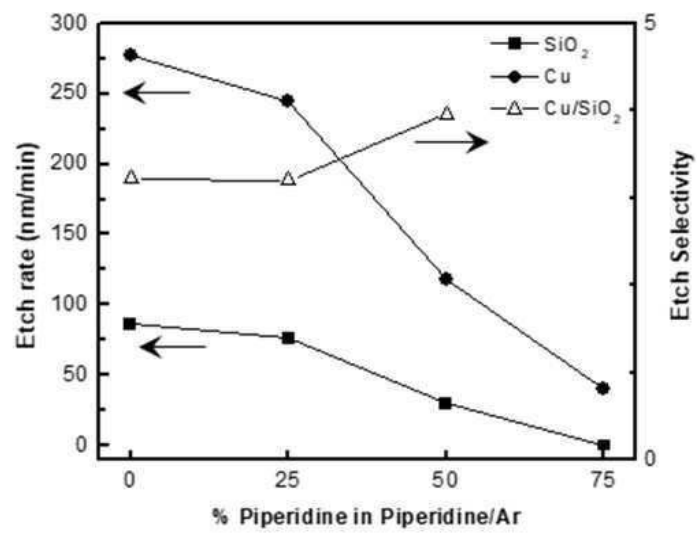
도면1



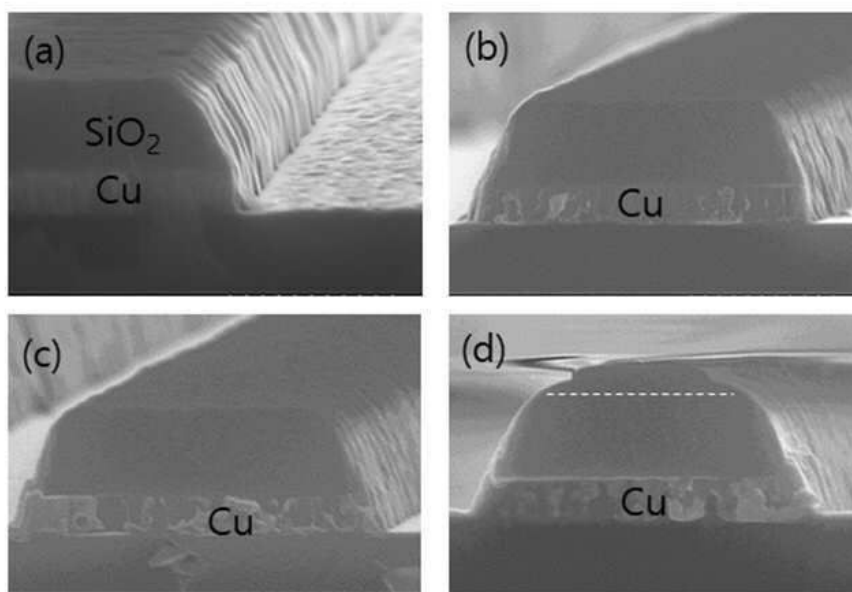
도면2



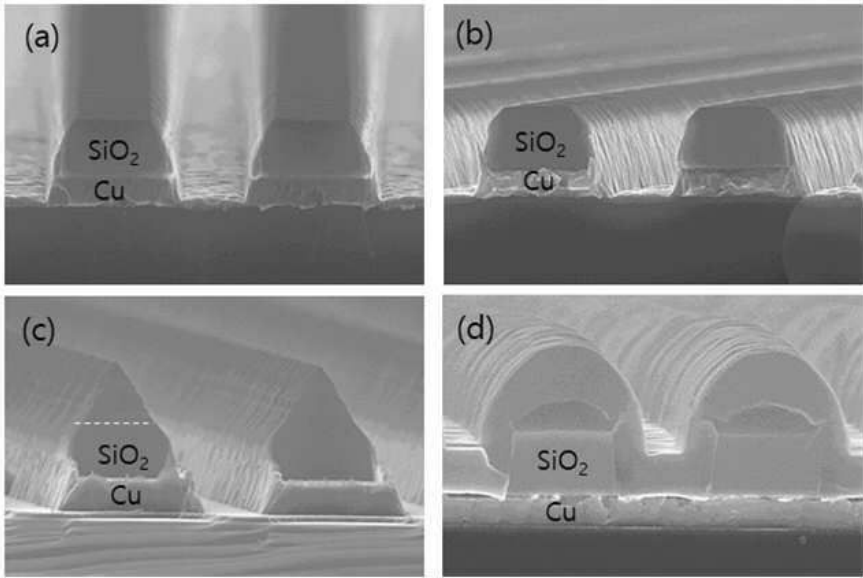
도면3



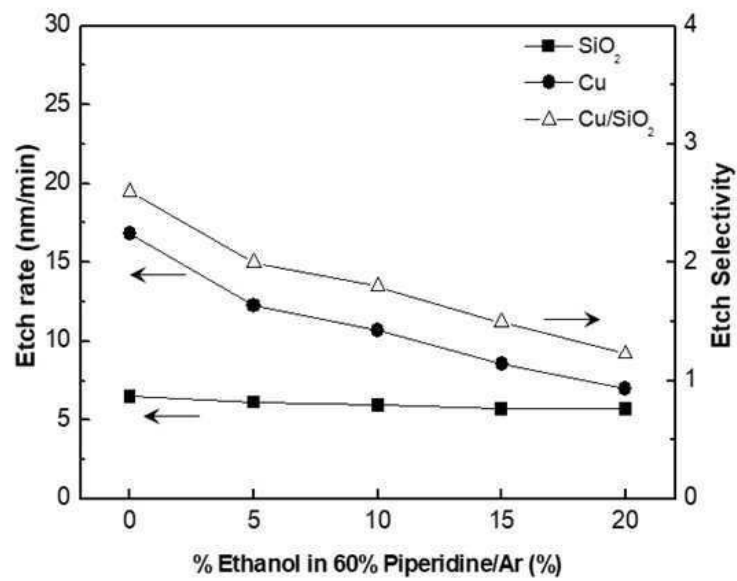
도면4



도면5



도면6



도면7

