

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2021/054541 A1

2021 년 3 월 25 일 (25.03.2021)

WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01L 21/3213 (2006.01)

H01L 21/324 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 21/033 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/018721

(22) 국제출원일:

2019 년 12 월 30 일 (30.12.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0115341 2019 년 9 월 19 일 (19.09.2019) KR

(71) 출원인: 인하대학교 산학협력단 (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 22212 인천시 남구 인하로 100, Incheon (KR).

(72) 발명자: 정지원 (CHUNG, Chee Won); 08018 서울시 양천구 목동동로 130, 1408-1201, Seoul (KR). 차문환 (CHA, Moon Hwan); 46054 부산시 기장군 기장읍 차성로441번길 7, 2-502, Busan (KR). 임은택 (LIM, Eun Taek); 06698 서울시 서초구 효령로2길 29-10, B01호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 공간 (GHONG-GAN INTERNATIONAL PATENT LAW FIRM); 06224 서울시 강남구 논현로 412(역삼동, 평화빌딩) 402호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

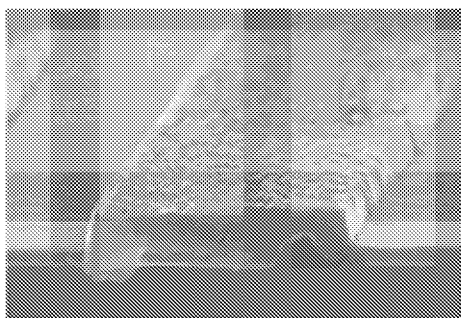
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

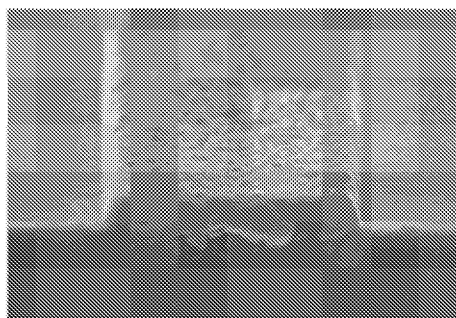
(54) Title: METHOD FOR DRY ETCHING COPPER THIN FILM

(54) 발명의 명칭: 구리 박막의 건식 식각방법

(a)



(b)



(57) Abstract: The present invention relates to a method for etching a copper thin film and, more specifically, to a method for etching a copper thin film, the method applying, to a copper thin film, an optimal etching process condition including the concentration of a mixed etching gas, which comprises ethylene diamine and an inert gas, and the like, thereby providing an etch profile having a more rapid etching rate and higher anisotropy (or etch slope), without redeposition, than that of a conventional method for etching a copper thin film.

(57) 요약서: 본 발명은 구리 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리 박막에 대하여 에틸렌디아민 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 식각프로파일을 제공할 수 있는 구리 박막의 식각방법에 관한 것이다.



WO 2021/054541 A1

명세서

발명의 명칭: 구리 박막의 건식 식각방법

기술분야

- [1] 본 발명은 구리 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리 박막에 대하여 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 이용하여 최적의 식각공정 조건을 적용한 구리 박막의 식각방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 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 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.
- [3] 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 전자이동에 대한 저항성이 높은 장점을 가진다.
- [4] 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.
- [5] 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 마스크한후, 염소원자(Cl)을 포함하는 식각제를 사용하여 구리층의 건식식각을 통해 구리금속 배선을 제작하였다.
- [6] 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.
- [7] 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.

- [8] 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 구리박막위에 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)).
- [9] 그 후에는 유기킬레이터 물질의 일종인 hexafluoroacetylacetonate (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.
- [10] 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.
- [11] 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.

- [12] 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 1의 (d)에 나타낸 바와 같이 식각된 측면경사(식각 경사)가 매우 완만하여 미세패턴의 식각에 적용하기 어려운 문제가 발생한다.

- [13] 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.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 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.

과제 해결 수단

- [15] 상기의 과제를 해결하기 위해 본 발명은, (a) 구리 박막을 하드 마스크로 패터닝하고 식각하여 마스크하는 단계; (b) 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법을 제공한다.
- [16] 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.
- [17] 또한, 상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스내 에틸렌디아민의 부피가 25vol% 내지 75vol%의 범위일 수 있다.
- [18] 또한, 상기 (c) 단계에서의 공정 온도는 10°C 내지 25°C일 수 있다.

- [19] 본 발명의 다른 일례는 (a) 구리 박막을 하드 마스크로 패터닝하고 식각하여 마스크링하는 단계; (b) 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$), 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크링된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법을 제공한다.
- [20] 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.
- [21] 또한, 상기 (b) 단계에서 상기 알코올은 메탄올(CH_3OH), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 이소프로필 알콜($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), 프로판올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 부탄올($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) 및 펜탄올($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{OH}$)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [22] 또한, 상기 (b) 단계에서 에틸렌디아민과 알코올의 부피비는 5:1 내지 3:1의 범위일 수 있다.
- [23] 또한, 상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스내 에틸렌디아민과 알코올의 부피의 합이 25vol% 내지 75vol%의 범위일 수 있다.
- [24] 또한, 상기 (c) 단계에서의 공정 온도는 10°C 내지 20°C 일 수 있다.
- [25] 또한, 본 발명은 상기 어느 하나의 방법으로 제조되며, 80° 이상의 식각경사를 가지는 구리박막을 제공한다.

발명의 효과

- [26] 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.
- [27] 또한, 본 발명은 기관의 가열을 위한 추가적인 구성이 필요 없고, 저온에서 구리 박막을 식각할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1(a)는 하드마스크와 구리박막의 식각 전의 시료의 구조이고 도 1(b)는 하드마스크가 $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ 의 가스에 의하여 건식 식각되어 약 85° 이상의 수직적인 식각경사를 갖는 SiO_2/Cu 시료를 제작하는 그림이다. 도 1(c)는 패터닝 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 형성된 구리 미세패턴을 나타내는 도면이고, 도 1(e)는 구리박막의 식각 시에 적절한 식각가스를 사용하고 최적의 식각 반응조건들을 찾아서 수직적인 이방성 식각 프로파일을 보이는 도면이다.

- [29] 도 2는 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민의 농도의 변화에 따른 구리 박막과 SiO₂ 하드마스크의 식각속도와 SiO₂ 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도를 보여준다.
- [30] 도3은 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민의 농도의 변화에 따른 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.
- [31] 도4는 부탄올과 아르곤의 혼합가스에서 부탄올의 농도의 변화에 따른 구리 박막과 SiO₂ 하드마스크의 식각속도와 SiO₂ 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도를 보여준다.
- [32] 도5는 부탄올과 아르곤의 혼합가스에서 부탄올의 농도의 변화에 따른 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.
- [33] 도6은 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 5:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막과 SiO₂ 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다.
- [34] 도7은 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 5:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.
- [35] 도8은 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 4:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막과 SiO₂ 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다.
- [36] 도9는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 4:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.
- [37] 도10은 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 3:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막과 SiO₂ 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다.
- [38] 도11는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 3:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.
- [39] 도12는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 1:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막과 SiO₂ 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다.

- [40] 도13는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 1:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.
- [41] 도14는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 1:1, 3:1, 4:1, 5:1로 변화하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각속도의 변화를 나타낸다. 또한 에틸렌디아민과 아르곤가스의 혼합가스 및 부탄올과 아르곤의 혼합가스에 대하여도 구리박막의 식각속도가 주어진다.
- [42] 도15는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 4:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 50%, 75%의 농도에서 식각하고 하드마스크를 제거한 후에 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [43] 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 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [44] 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.
- [45] 본 발명에 따른 구리 박막의 식각방법은 (a) 구리 박막을 하드 마스크로 패터닝하고 식각하여 마스크하는 단계; (b) 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [46] 이하 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [47] 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.
- [48] 상기 (a) 단계의 하드마스크는 이산화규소(SiO_2), 질화규소(Si_3N_4), 이산화티타늄(TiO_2) 등의 세라믹계열, Ti, TiN, Ta, W 등의 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.

- [49] 일례로서, 상기 (a) 단계는 먼저 하드마스크/구리 박막을 포토레지스트 마스크로 패터닝하여 상기 하드마스크/구리 박막을 마스크(a1)하고, $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 가스를 플라즈마화한다. 그 이후, 생성된 $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 플라즈마를 이용하여 마스크된 하드마스크/구리 박막에서 이산화규소를 식각한다(a2). 이후, 포토레지스트 박막을 제거하기 위하여, 산소가스를 플라즈마화하고, 생성된 산소 플라즈마를 이용하여 박막에서 포토레지스트 제거하여(a3) 하드마스크로 마스크된 구리박막을 수득한다. 이와 같이 포토레지스트가 제거된 박막에서 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하게 된다.
- [50] 도 1(a)는 하드마스크와 구리박막의 식각 전의 시료의 구조이고 도 1(b)는 하드마스크가 $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ 의 가스에 의하여 건식 식각되어 약 85도 이상의 수직적인 식각경사를 갖는 SiO_2/Cu 시료를 제작하는 그림이다.
- [51] SiO_2 하드마스크의 패터닝은 SiO_2 박막위에 일반적인 포토레지스트를 이용하여 리소그래피공정에 의하여 패터닝한 후에 $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ 의 가스에 의하여 식각하여 형성된다. 25%~30% C_2F_6 의 농도에서 식각된 SiO_2 박막은 약 85도 이상의 수직적인 식각경사를 갖게 된다.
- [52] 상기 (b) 단계에서의 유기킬레이터 물질로서 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 사용할 수 있다.
- [53] 이때, 상기 (b) 단계에서의 혼합가스내 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N_2 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [54] 상기 (b) 단계에서의 유기킬레이터 물질로서 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 사용할 때, 상기 혼합가스내 에틸렌디아민의 부피가 25vol% 내지 75vol%의 범위이고, 나머지는 불활성 가스인 것이 바람직하다.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] 하기 도 1(e)에서 도시한 바와 같이, 본 발명은 구리박막의 식각 시에 적절한 식각가스를 사용하고 최적의 식각 반응조건들을 찾아서 수직적인 이방성 식각 프로파일을 가지는 구리박막을 제조할 수 있다.
- [58] 따라서, 상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스 내 에틸렌디아민과 같은 유기킬레이터 물질을 25vol% 이상 포함하는 것은 구리 박막의 식각 품질을

향상시키는 측면에서 바람직하다. 즉, 에틸렌디아민과 불활성가스를 포함하는 혼합가스를 식각가스로 사용할 때, 에틸렌디아민이 25 vol% 미만이면, 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 다량 발생하고, 25 vol% 이상이면, 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 점점 감소되며, 개선된 식각 경사를 얻을 수 있다. 따라서 수득된 구리박막의 식각 프로파일이 우수하여 이방성 식각프로파일을 얻을 수 있다.

- [59] 또한, 상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스 내 에틸렌디아민과 같은 유기킬레이터 물질을 75vol% 이하로 포함하는 것은 구리 박막의 적절한 식각 속도 하에서 공정의 효율성을 높이는데 바람직하다. (한편, 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.)
- [60] 따라서, 상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스 내 에틸렌디아민과 같은 유기킬레이터 물질을 25vol% 내지 75vol%의 범위로 포함하는 것이 바람직하며, 에틸렌디아민을 포함하는 식각가스로 구리 박막을 식각하는 경우 구리 박막의 적절한 식각 속도 하에서 구리 박막의 측벽에 재증착이 발생하지 않으며, 높은 식각 경사를 얻을 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합가스 내 에틸렌디아민이 25vol% 미만이면, 에틸렌디아민의 첨가량이 부족하여 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 다량 발생한다.
- [61] 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.
- [62] 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 식각하는 단계((c)단계)에서 기판의 온도는 10°C 내지 25°C일 수 있다. 본 발명은 식각 시에는 구리박막이 로딩되는 기판을 가열하는 구성이 필요하지 않으며, 기판에 10~25°C인 쿨링유체를 적용하여 저온에서 식각이 이루어질 수 있다.
- [63] 기판을 150도 이상으로 가열해야 한다면 우선 기판아래에 O-ring 등의 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 패터닝/식각되어 있는 물질들의 확산을 유발시켜서 원치 않는 물질(원소)들이 박막층의 위 또는 아래로 이동하여 소자의 특성을 변하게 하거나 저하시키는 원인이 된다.
- [64] 또한, 본 발명의 다른 일례에 따른 구리 박막의 식각방법은 (a) 구리 박막을 하드 마스크로 패터닝하고 식각하여 마스크링하는 단계; (b) 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$), 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크링된

하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[65] 상기 (a) 단계에 대한 설명은 상기에서 기재한 바와 같다.

[66] 또한, 상기 (b) 단계에서의 유기킬레이터 물질로서 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) 및 알코올을 포함하고, 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 사용할 수 있으며, 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N_2 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[67] 상기 (b) 단계에서 상기 알코올은 메탄올(CH_3OH), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 이소프로필 알콜($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), 프로판올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 부탄올($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) 및 펜탄올($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{OH}$)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[68] 일례로서, 구리 박막의 식각속도와 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도, 식각경사 및 식각속도를 향상시키기 위하여 에틸렌디아민과 비등점이 유사한 부탄올 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)을 첨가하여 (에틸렌디아민+부탄올+불활성가스)의 적절한 혼합농도를 가진 혼합가스를 이용하여 구리의 식각이 진행되었다.

[69] 상기 (b) 단계에서 에틸렌디아민과 알코올의 혼합 부피비는 5:1 내지 3:1의 범위인 것이 바람직하다. 상기 알코올이 에틸렌디아민에 대하여 부피비로서 3:1을 초과할 경우 구리박막의 식각속도는 향상될 수 있으나, 재증착의 문제점이 발생할 수 있다.

[70] 또한, 상기 (b) 단계에서의 에틸렌디아민과 알코올의 혼합 부피비가 5:1 내지 3:1의 범위일 때, 상기 혼합가스내 에틸렌디아민과 알코올의 부피의 합이 25vol% 내지 75vol%의 범위로 사용되는 것이 바람직하다. 즉, 상기 혼합가스내 (에틸렌디아민+알코올)의 사용량이 25 vol% 미만이면, 혼합가스내 에틸렌디아민의 첨가량이 부족하여 구리박막의 측벽에 재증착 물질이 다량 발생하고, 상기 혼합가스내 (에틸렌디아민+알코올)의 사용량이 100 vol%로 포함하는 경우에는 구리박막의 식각속도가 너무 느려지는 문제점이 발생할 수 있다.

[71] 따라서, 상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스 내 (에틸렌디아민+알코올)의 사용량이 물질을 25vol% 내지 75vol%의 범위로 포함하여, 구리 박막을 식각하는 경우 구리 박막의 적절한 식각 속도 하에서 구리박막의 측벽에 재증착이 발생하지 않으며, 높은 식각 경사를 얻을 수 있다.

[72] 또한, 상기 (c) 단계에 대한 설명은 상기에서 기재한 바와 같다.

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

[74] $(\text{식각선택도}) = (\text{구리박막의 식각속도}) / (\text{하드마스크의 식각속도}) \quad (\text{식 } 1)$

[75] 또한, 본 발명에 의한 구리박막 식각방법에 의해서 제조된 구리박막에 있어서, 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도는 3 내지 5 이며, 구리 박막의 식각 경사는 80° 이상으로서 우수한 이방성 프로파일을 제공한다.

- [76] 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.
- [77]
- [78] 실시예 1: 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) / Ar
- [79] 식각공정은 첫단계에서 SiO_2 하드마스크가 식각되었으며, 그 후에 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스를 선택하여 Coil ICP power 500 W, 기판에 인가되는 dc-bias voltage는 300 V, 그리고 챔버 압력은 5 mTorr의 조건에서 수행되었다.
- [80] 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 $\sim 13\text{nm/min}$ 정도로 매우 낮아진다. 반면에 SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 2.5에서 4사이를 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.
- [81] 도3은 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민의 농도의 변화에 따른 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다. (a) 순수 아르곤에서의 식각프로파일은 아르곤 이온의 스퍼터링에 의한 식각 메커니즘으로 식각된 측면에 구리에 의한 재증착이 발생한 것이 관찰된다. (b) 25%의 에틸렌디아민의 농도에서 식각된 구리박막의 식각프로파일은 순수 아르곤가스에 의한 식각프로파일에서 관찰된 것보다는 다소 감소한 재증착 물질이 식각패턴 측면에 관찰된다. (c) 50%의 에틸렌디아민 농도에서는 식각된 구리박막의 측면에 발생하였던 구리의 재증착이 현저히 감소하였으며 (d) 75%의 에틸렌디아민의 농도에서는 구리의 재증착이 발생하지 않는 것이 식각프로파일에서 관찰된다. (e) 100% 에틸렌디아민의 경우에도 구리박막의 측면에 식각물질의 재증착 현상이 발생하지 않았다. 그러나 에틸렌디아민 농도가 50% 이상에서는 구리 박막의 식각 속도가 약 10 nm/min 이하로 현저히 느려지는 것이 확인된다.
- [82] 비교예 1: 부탄올($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) / Ar
- [83] SiO_2 하드마스크 식각 후에 구리를 식각할 때 사용되는 식각가스는 부탄올과 아르곤의 혼합가스를 사용한다. 그 외의 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [84] 도4는 부탄올과 아르곤의 혼합가스에서 부탄올의 농도의 변화에 따른 구리 박막과 SiO_2 하드마스크의 식각속도와 SiO_2 하드마스크에 대한 구리 박막의

식각선택도를 보여준다. 부탄올의 농도가 증가함에 따라서 구리와 SiO_2 박막의 식각속도는 점진적으로 감소하며 25%의 부탄올 농도에서 구리의 식각속도는 약 80nm/min이고 100% 부탄올 농도에서는 20 nm/min으로 감소하였다. SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 2.5에서 5사이를 유지 하였다. 부탄올의 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.

- [85] 도5는 부탄올과 아르곤의 혼합가스에서 부탄올의 농도의 변화에 따른 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다. 순수 아르곤에서의 식각프로파일은 구리의 스퍼터링에 의한 식각메카니즘으로 식각된 측면에 구리에 의한 재증착이 발생한다 (도3(a)와 동일함). (a) 25%의 부탄올의 농도에서 식각된 구리박막의 식각프로파일은 순수 아르곤가스에 의한 식각프로파일에서 관찰된 것보다는 다소 감소한 재증착 물질이 식각패턴 측면에 관찰된다. 그러나 (b) 50%, (c) 75% 부탄올 농도 그리고 (d) 순수 100% 부탄올 농도에서 식각된 구리 박막들의 측면에는 상당한 양의 재증착 현상이 관찰되었다. 100% 부탄올 농도에서는 25%, 50%, 75% 부탄올 농도에서보다 약간 감소된 것이 관찰되었지만 전반적으로 재증착은 발생되었다. 그러나 100% 부탄올에서 식각된 경우의 재증착 현상은 식각가스에 아르곤 가스가 포함되지 않기 때문에 부탄올 가스에서 발생된 폴리머 물질의 형성에 의한 것이거나 부탄올 플라즈마에서 발생된 이온들에 의한 스퍼터링으로 인한 구리 측면에 재증착이라고 이해된다.

- [86] 실시예 2: 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) : 부탄올($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) (5:1) / Ar

- [87] SiO_2 하드마스크 식각 후에 구리를 식각할 때 사용되는 식각가스는 에틸렌디아민과 부탄올이 5:1 부피비로 혼합되며, 아르곤을 포함하는 혼합가스를 사용한다. 그 외의 조건은 실시예 1과 동일하다.

- [88] 도6은 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 5:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다. 에틸렌디아민과 부탄올의 농도가 증가함에 따라서 구리와 SiO_2 박막의 식각속도는 급격하게 감소하였으며 반면에 SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 3에서 4사이를 유지 하였다. 최대 식각선택도는 50%에서 75%의 혼합물 농도에서 측정되었다. 에틸렌디아민에 소량의 부탄올을 첨가하여 식각함으로써 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에 비하여 전반적인 구리 및 SiO_2 하드마스크의 식각속도는 다소 증가하였다.

- [89] 도7은 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 5:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과

아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다. (a) 25% 혼합가스의 농도에서는 식각된 박막의 측면에 재증착의 발생이 관찰되지만 (b) 50%와 (c) 75% 혼합가스 농도에서는 구리의 측면에 재증착이 관찰되지 않는다. 또한 (c) 75% 혼합가스 농도에서는 식각된 구리 박막의 식각경사도 80~90도의 매우 높은 이방성 식각프로파일을 보인다. 도3에서 관찰된 바와 같이, 75% 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에서 그리고 100% 에틸렌디아민의 식각조건에서는 재증착이 없는 구리박막의 식각이 이루어졌지만 구리박막의 식각경사는 완만하였다 (약 70~80도). 그러나 에틸렌디아민에 소량의 부탄올의 첨가함으로써 재증착없는 이방성이 매우 우수한 구리박막의 식각 (식각경사는 약 80~90도)이 달성된 것이 관찰되었다.

[90] 실시예 3: 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) : 부탄올($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) (4:1) / Ar

[91] SiO_2 하드마스크 식각 후에 구리를 식각할 때 사용되는 식각가스는 에틸렌디아민과 부탄올이 4:1 부피비로 혼합되며, 아르곤을 포함하는 혼합가스를 사용한다. 그 외의 조건은 실시예 1과 동일하다.

[92] 도8은 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 4:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다. 에틸렌디아민과 부탄올의 농도가 증가함에 따라서 구리와 SiO_2 박막의 식각속도는 급격하게 감소하였으며 반면에 SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 3에서 4.5사이를 유지 하였다. 최대 식각선택도는 75%의 혼합물 농도에서 측정되었다. 식각가스에 소량의 부탄올을 첨가하여 식각함으로써 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에 비하여 전반적인 구리 및 SiO_2 하드마스크의 식각속도는 다소 증가하였다.

[93] 도9는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 4:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다. (a) 25% 혼합가스의 농도에서는 식각된 박막의 측면에 재증착의 발생이 관찰되지만 (b) 50%와 (c) 75% 혼합가스 농도 그리고 (d) 100%에서는 구리의 측면에 재증착이 관찰되지 않는다. 또한 식각된 구리 박막의 식각경사도 80~90도의 매우 높은 이방성 식각프로파일을 보인다.

[94] 실시예 4: 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) : 부탄올($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) (3:1) / Ar

[95] SiO_2 하드마스크 식각 후에 구리를 식각할 때 사용되는 식각가스는 에틸렌디아민과 부탄올이 3:1 부피비로 혼합되며, 아르곤을 포함하는 혼합가스를 사용한다. 그 외의 조건은 실시예 1과 동일하다.

[96] 도10은 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 3:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서

구리박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다. 에틸렌디아민과 부탄올의 농도가 증가함에 따라서 구리와 SiO_2 박막의 식각속도는 급격하게 감소하였으며 반면에 SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 3에서 5사이를 유지 하였다. 최대 식각선택도는 75%의 혼합물 농도에서 측정되었다. 식각가스에 소량의 부탄올을 첨가하여 식각함으로써 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에 비하여 전반적인 구리 및 SiO_2 하드마스크의 식각속도는 다소 증가하였다.

- [97] 도11는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 3:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다. (a) 25% 혼합가스의 농도에서는 식각된 박막의 측면에 재증착의 발생이 관찰되지만 (b) 50%와 (c) 75% 혼합가스 농도 그리고 (d) 100%에서는 구리의 측면에 재증착이 관찰되지 않는다. 또한 식각된 구리 박막의 식각경사도 70~80도의 우수한 이방성 식각프로파일을 보인다.
- [98] 비교예 2: 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) : 부탄올($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) (1:1) / Ar
- [99] 도12는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 1:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막과 SiO_2 하드마스크 박막들의 식각속도 및 식각선택도를 보여준다. 에틸렌디아민과 부탄올의 농도가 증가함에 따라서 구리와 SiO_2 박막의 식각속도는 급격하게 감소하였으며 반면에 SiO_2 하드마스크에 대한 Cu 박막의 식각선택도는 3에서 4사이를 유지 하였다. 최대 식각선택도는 75%의 혼합물 농도에서 측정되었다. 식각가스에 소량의 부탄올을 첨가하여 식각함으로써 에틸렌디아민과 아르곤의 혼합가스에 비하여 전반적인 구리 및 SiO_2 하드마스크의 식각속도는 다소 증가하였다.
- [100] 도13는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 1:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다. (a) 25%와 (b) 50% 혼합가스의 농도에서는 식각된 박막의 측면에 많은 재증착의 발생이 관찰되었고 (c) 75% 혼합가스 농도 그리고 (d) 100%에서는 구리의 측면에 재증착이 관찰되었으나 100% 혼합가스의 식각조건에서는 구리 측면에 재증착이 다소 감소하였다. 결론적으로 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비가 1:1의 조건에서는 구리 측면에 재증착이 발생하여 적절하지 않았다.
- [101] 식각속도 비교: 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) : 부탄올($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) / Ar
- [102] 도14는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 1:1, 3:1, 4:1, 5:1로 변화하여 에틸렌디아민과

부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 25, 50, 75 그리고 100%의 농도로 변화시켜서 구리박막의 식각속도의 변화를 나타낸다. 에틸렌디아민과 아르곤가스의 혼합가스에서 구리의 식각속도가 가장 느리고 부탄올과 아르곤의 혼합가스에서 구리박막의 식각속도가 가장 빨랐다.

[103] 도15는 에틸렌디아민과 부탄올 그리고 아르곤의 혼합가스에서 에틸렌디아민과 부탄올의 부피비를 4:1로 고정하여 에틸렌디아민과 부탄올 혼합물과 아르곤과의 농도비를 (a) 50%, (b) 75%의 농도에서 식각하고 하드마스크를 제거한 후에 구리박막의 식각 프로파일들을 보여준다. 구리박막의 측면에 재증착이 없이 약 85~90도의 매우 우수한 식각경사도를 보여준다.

[104] 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 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[105]

청구범위

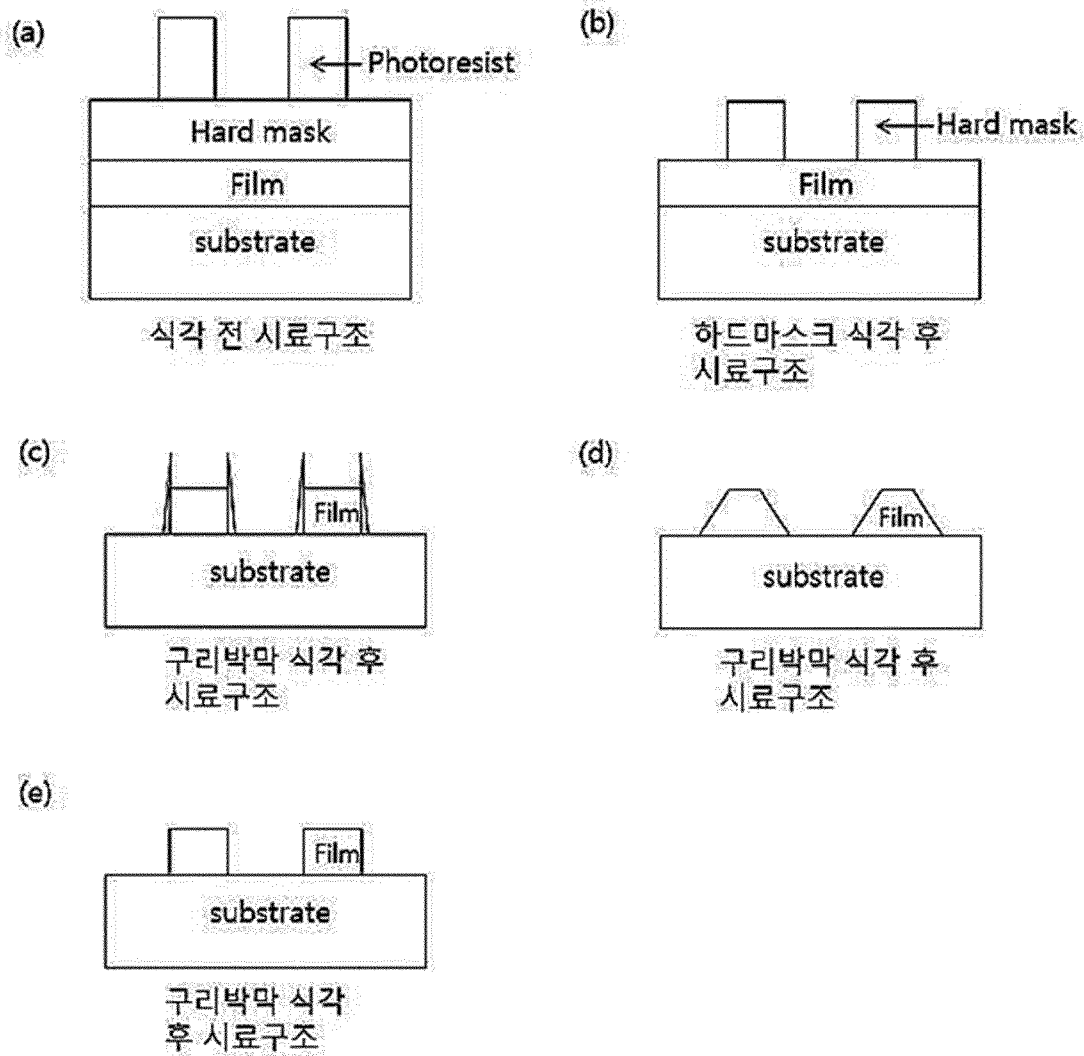
- [청구항 1] (a) 구리 박막을 하드 마스크로 패터닝하고 식각하여 마스크하는 단계;
(b) 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$) 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계;
(c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 하드 마스크는 이산화규소(SiO_2), 질화규소(Si_3N_4), TiO_2 , 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) 단계에서의 상기 혼합가스 내 에틸렌디아민의 부피가 25vol% 내지 75vol%의 범위인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 (c) 단계에서의 공정 온도는 10°C 내지 25°C인 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.
- [청구항 5] (a) 구리 박막을 하드 마스크로 패터닝하고 식각하여 마스크하는 단계;
(b) 에틸렌디아민($(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$), 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계;
(c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스크된 하드마스크를 이용하여 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법.
- [청구항 6] 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 7] 제5항에 있어서,
상기 (b) 단계에서 상기 알코올은 메탄올(CH_3OH), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 이소프로필 알콜($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), 프로판올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 부탄올($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) 및 펜탄올($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{OH}$)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 (b) 단계에서 에틸렌디아민과 알코올의 혼합 부피비는 5:1 내지 3:1의 범위인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.
- [청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 (b) 단계에서의 상기 혼합가스 내 에틸렌디아민과 알코올의 부피의

합이 25vol% 내지 75vol%의 범위인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

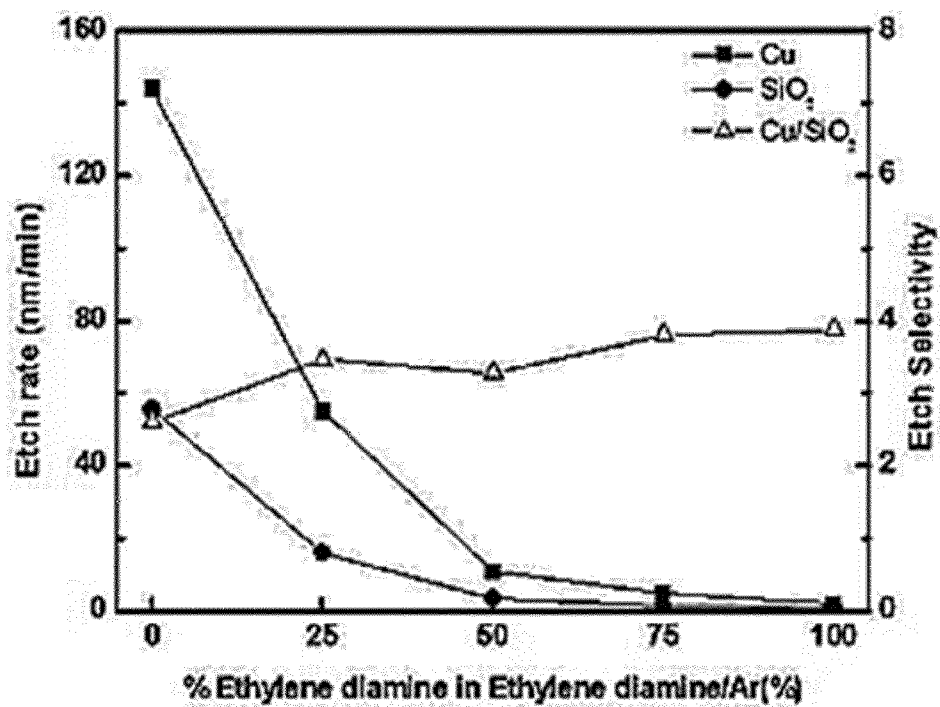
[청구항 10] 제5항에 있어서,
상기 (c) 단계에서의 공정 온도는 10°C 내지 25°C인 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

[청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조되며, 80° 이상의 식각경사를 가지는 구리박막.

[도1]

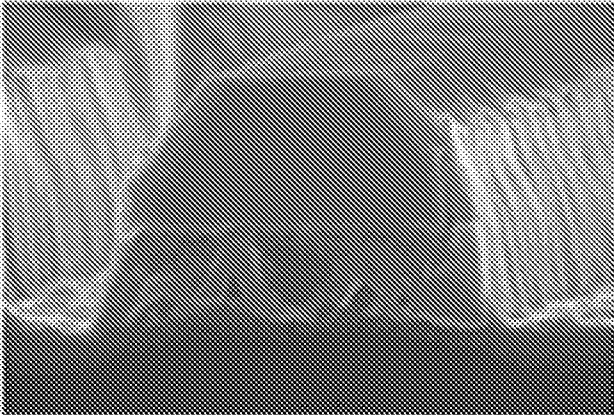


[도2]

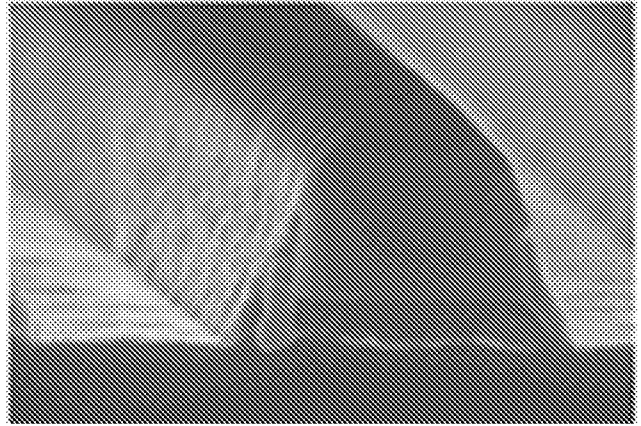


[도3]

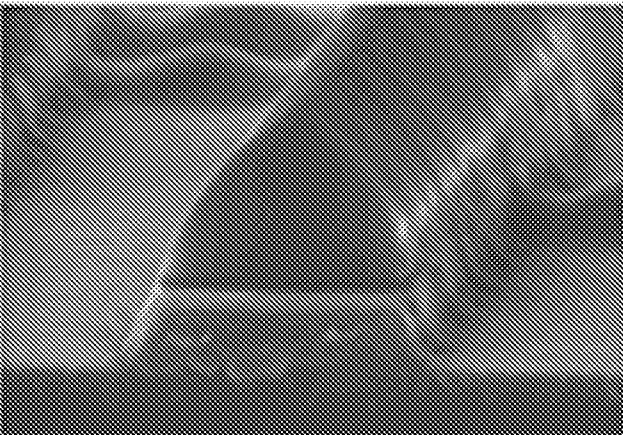
(a)



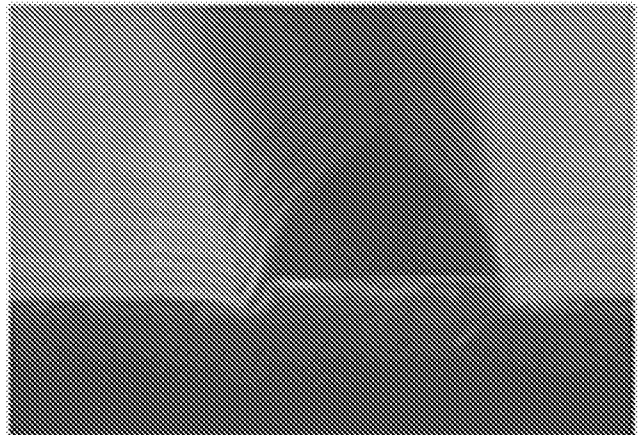
(b)



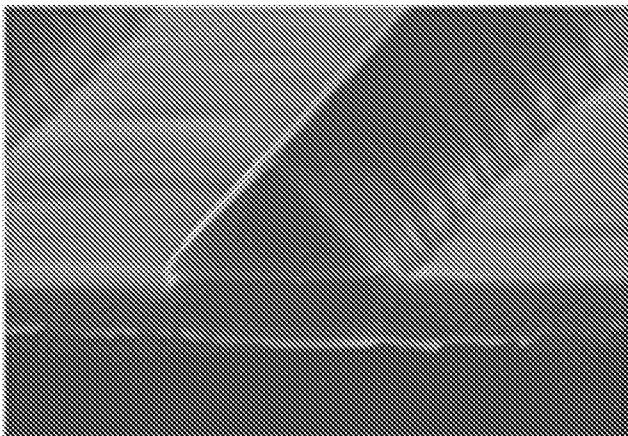
(c)



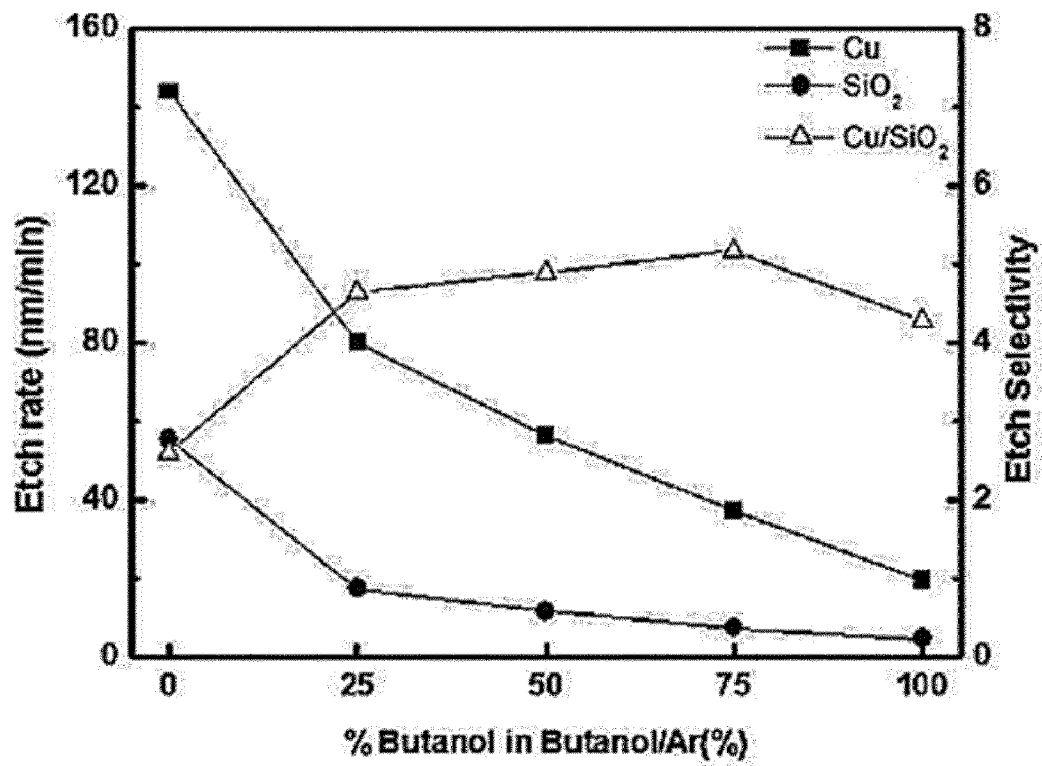
(d)



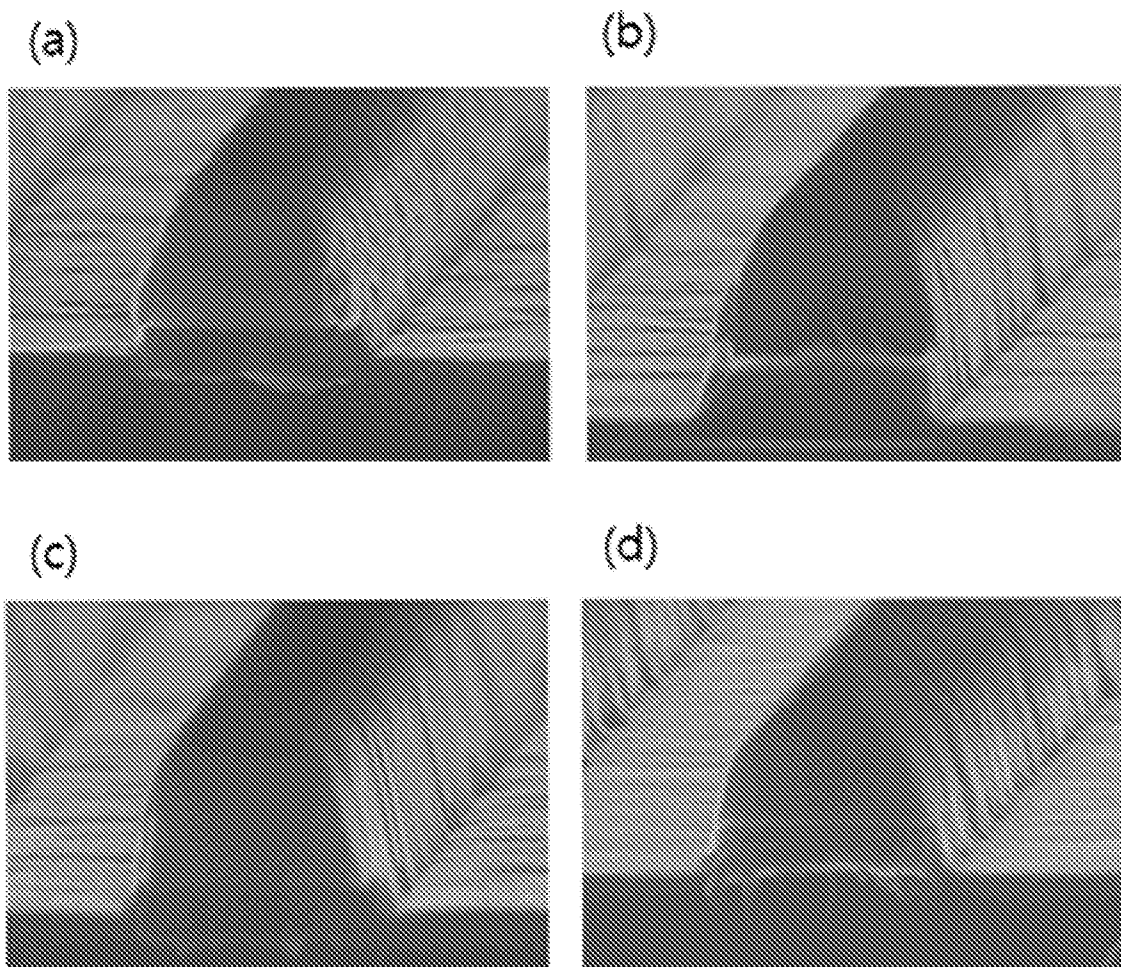
(e)



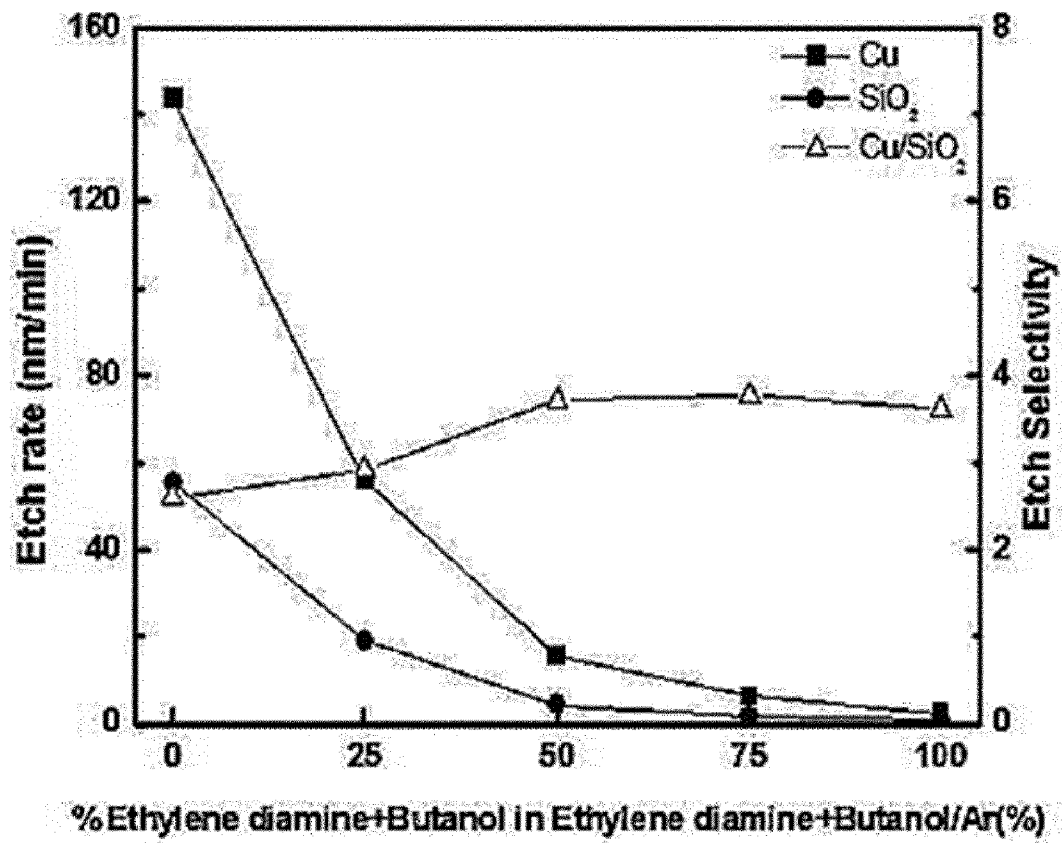
[도4]



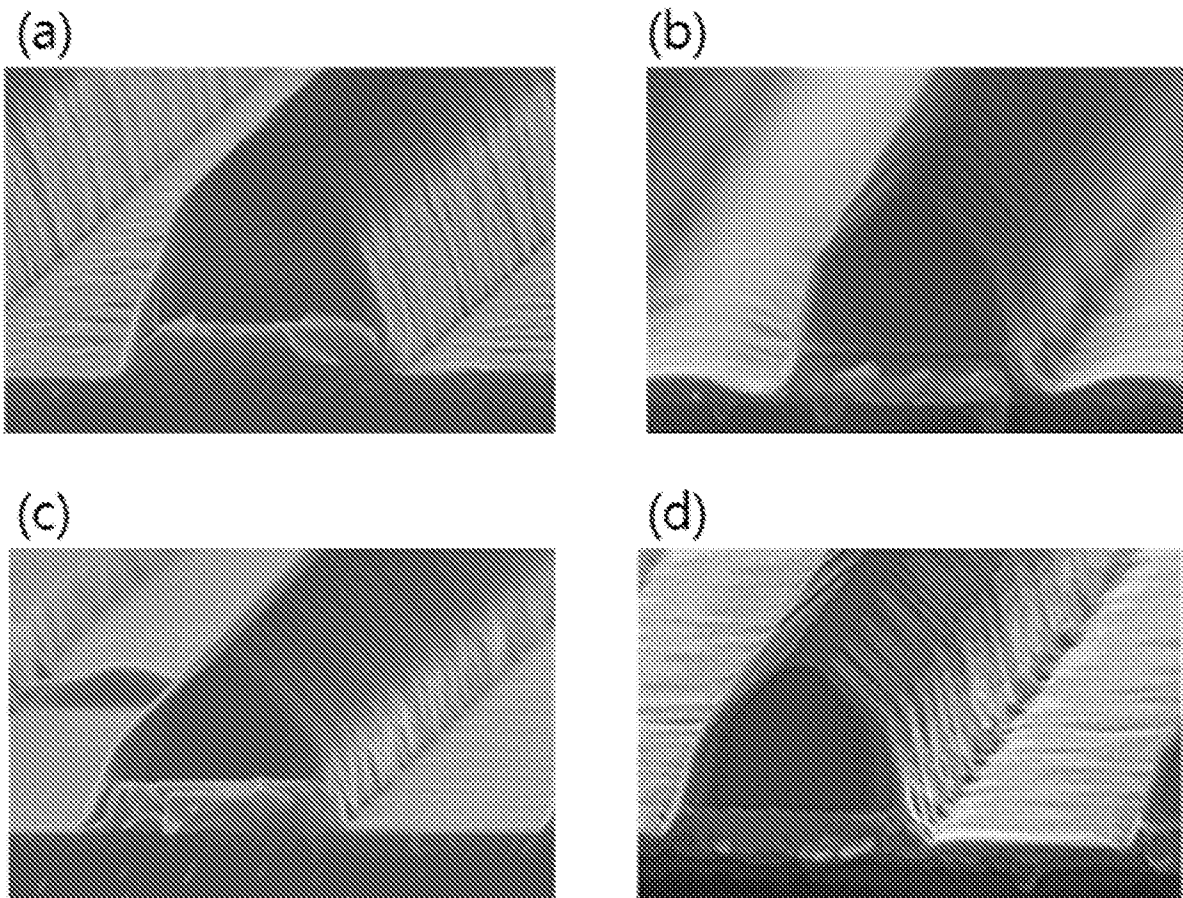
[도5]



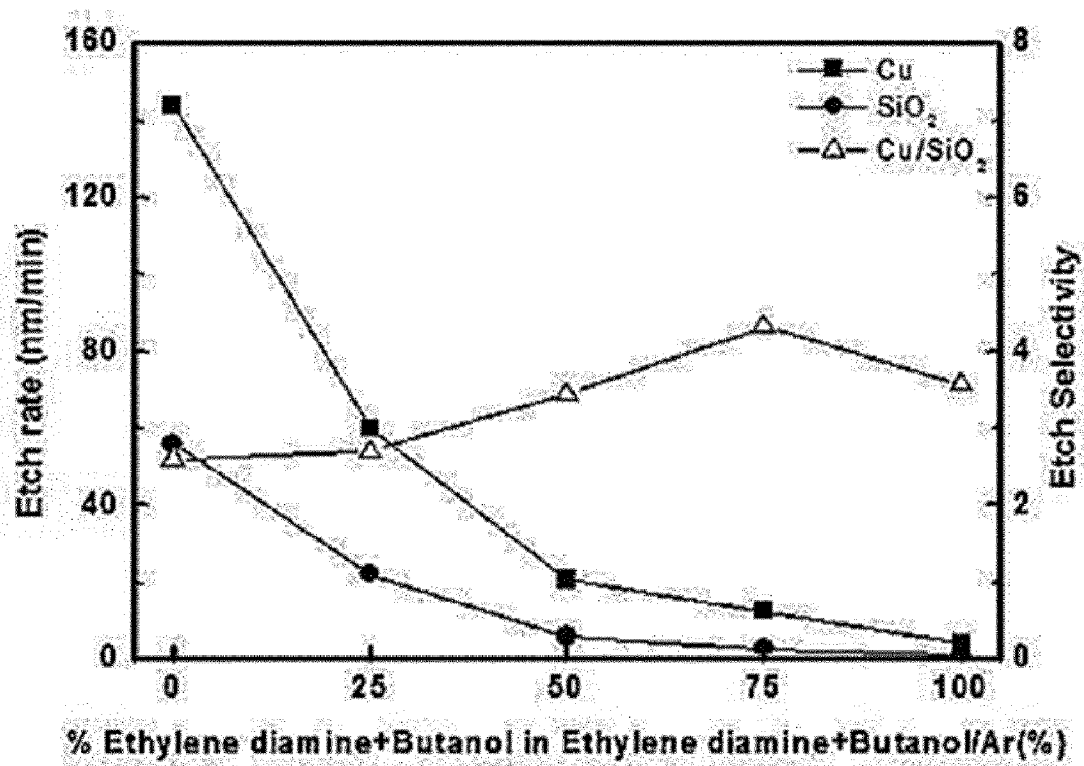
[도6]



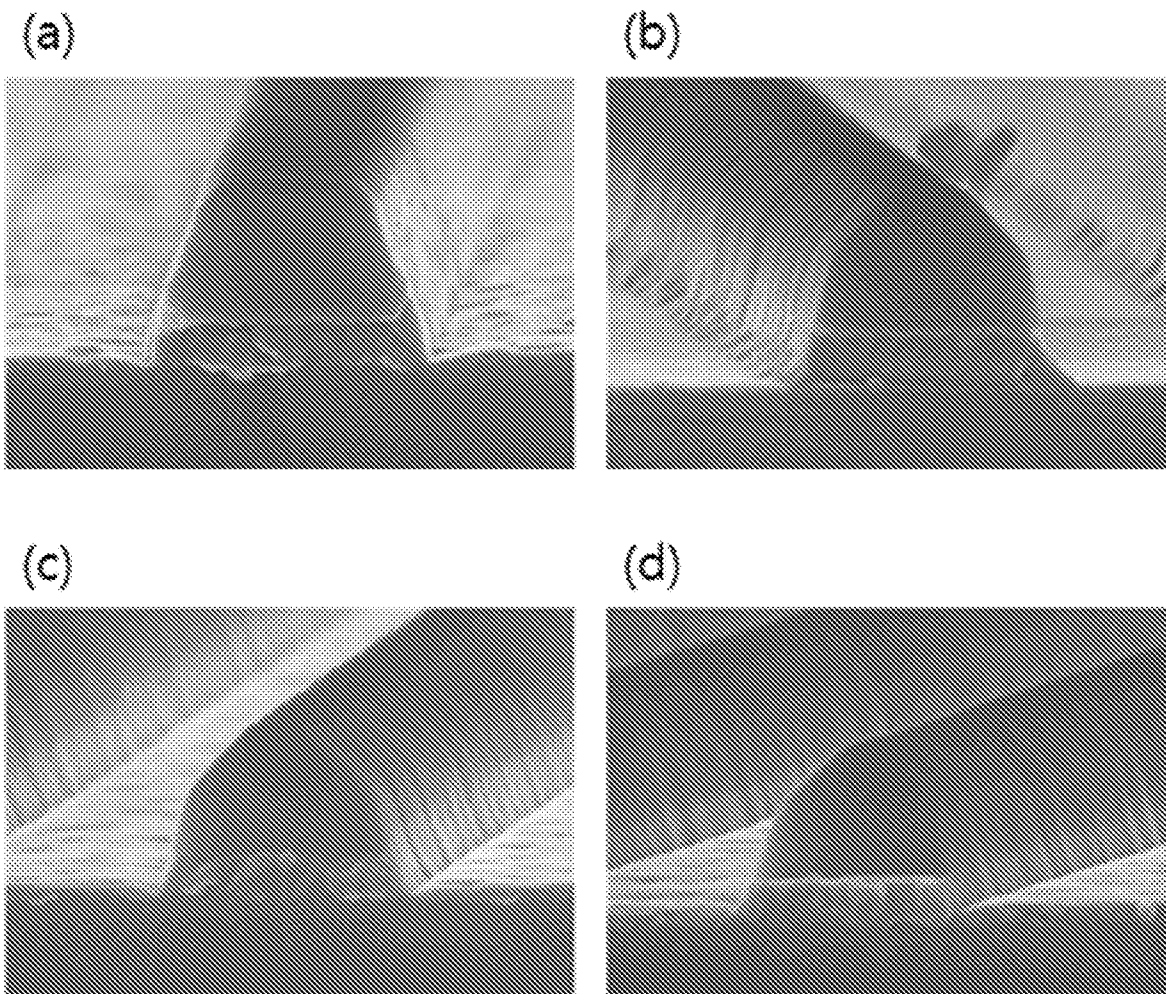
[도7]



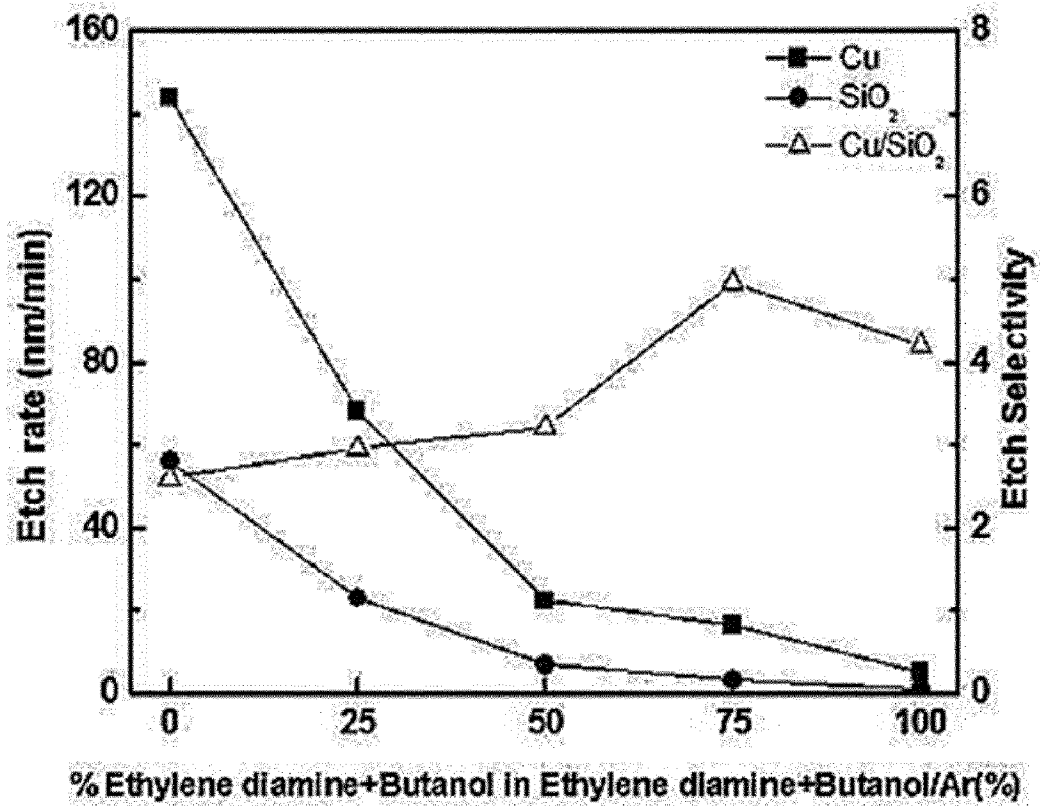
[도8]



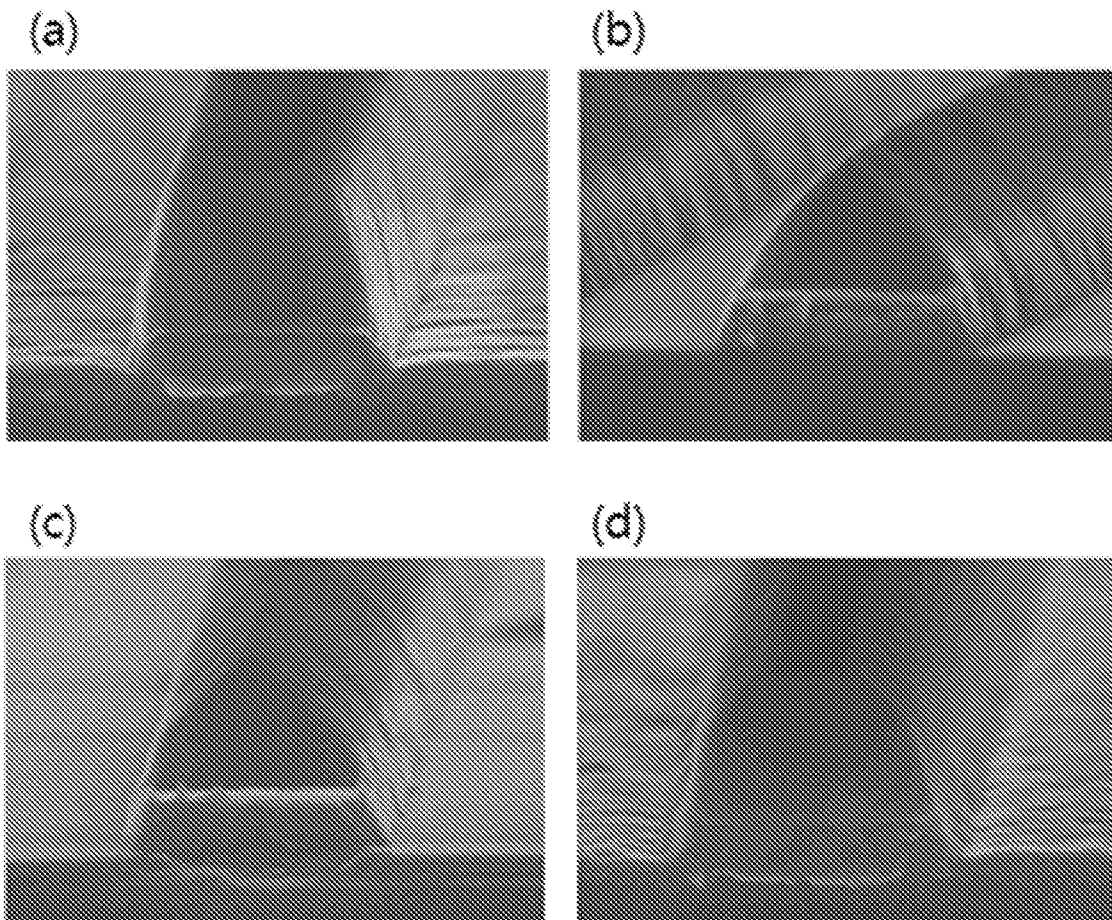
[도9]



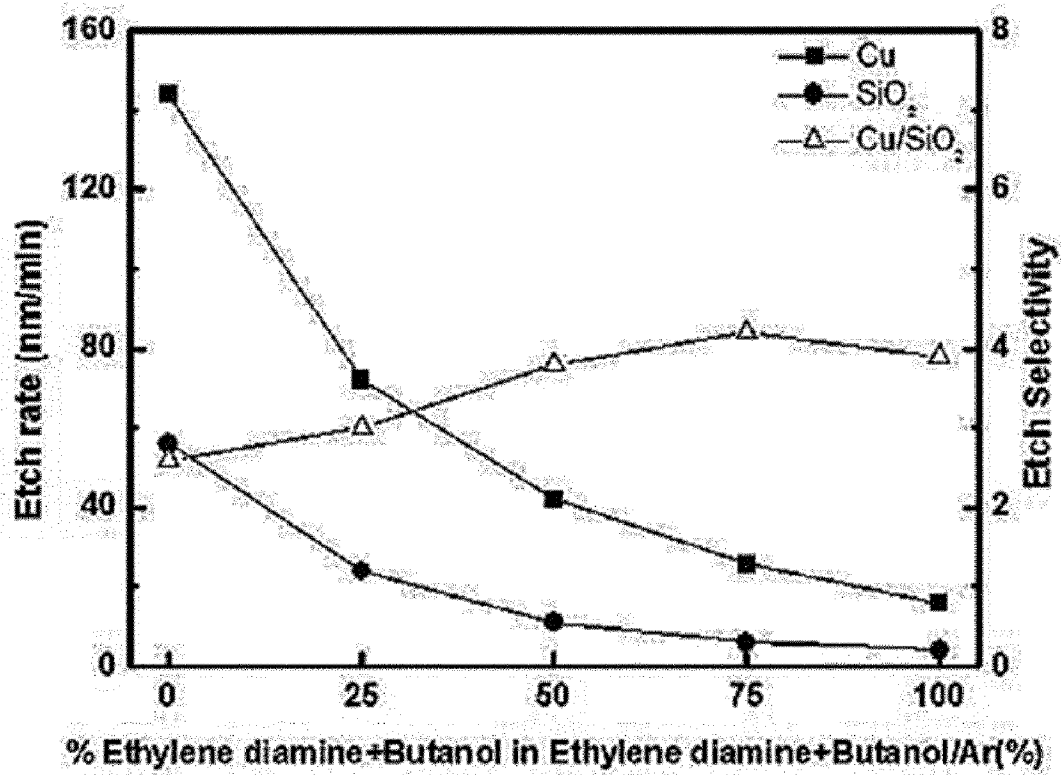
[도10]



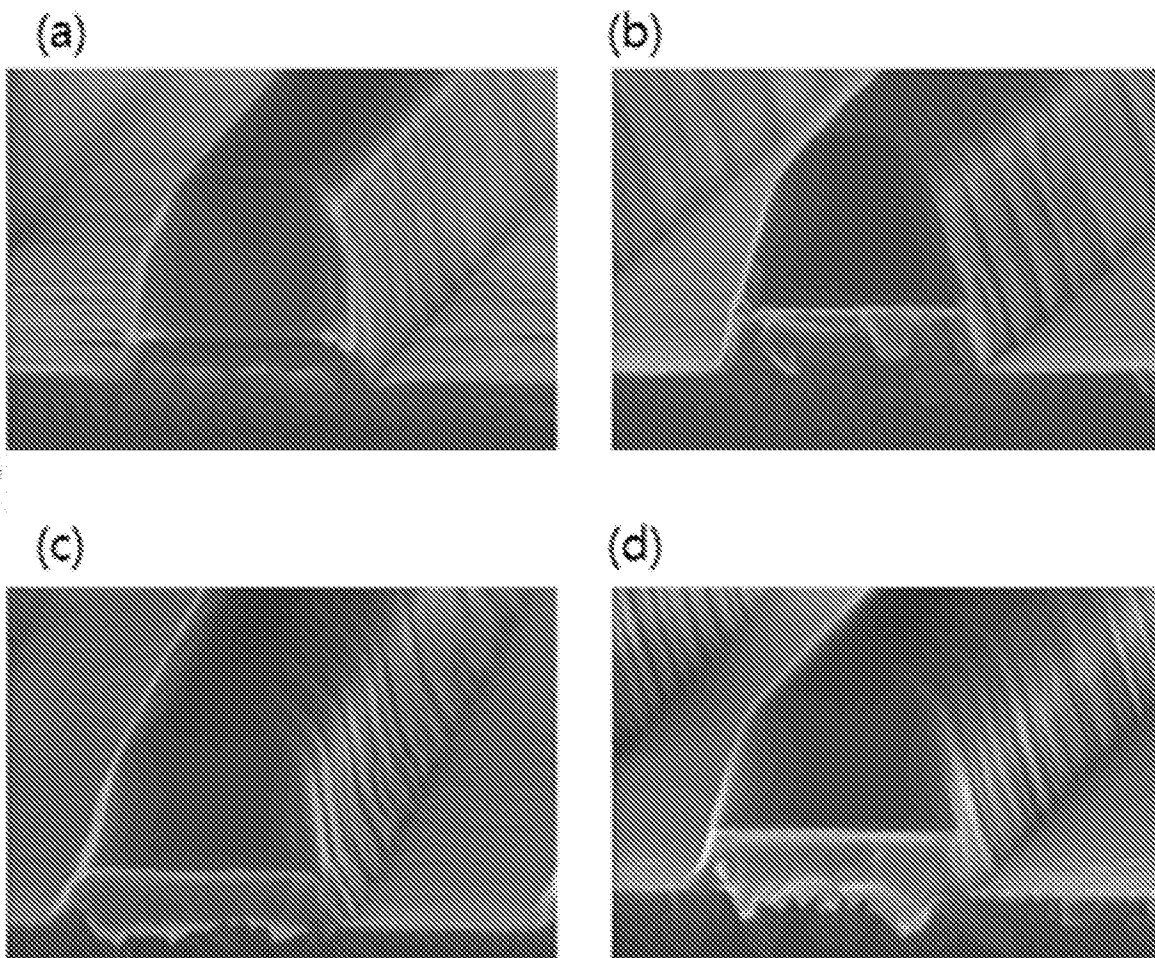
[도11]



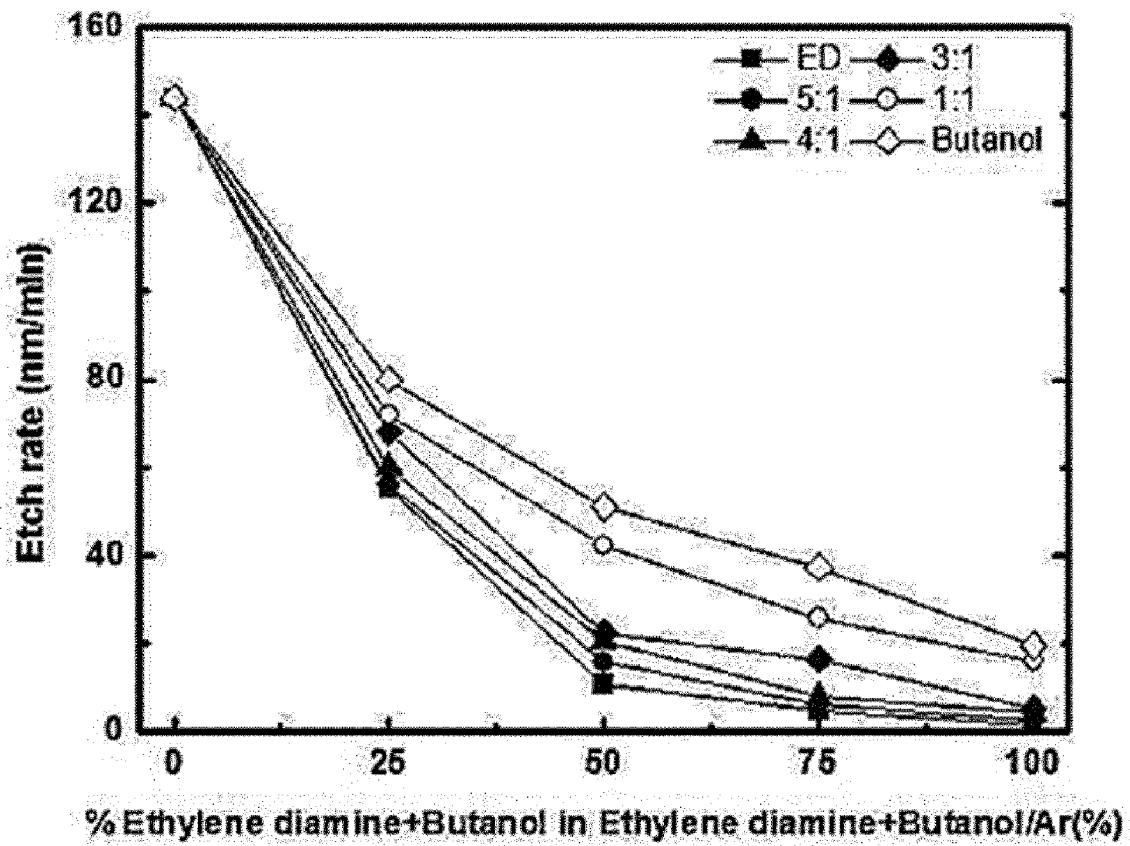
[도12]



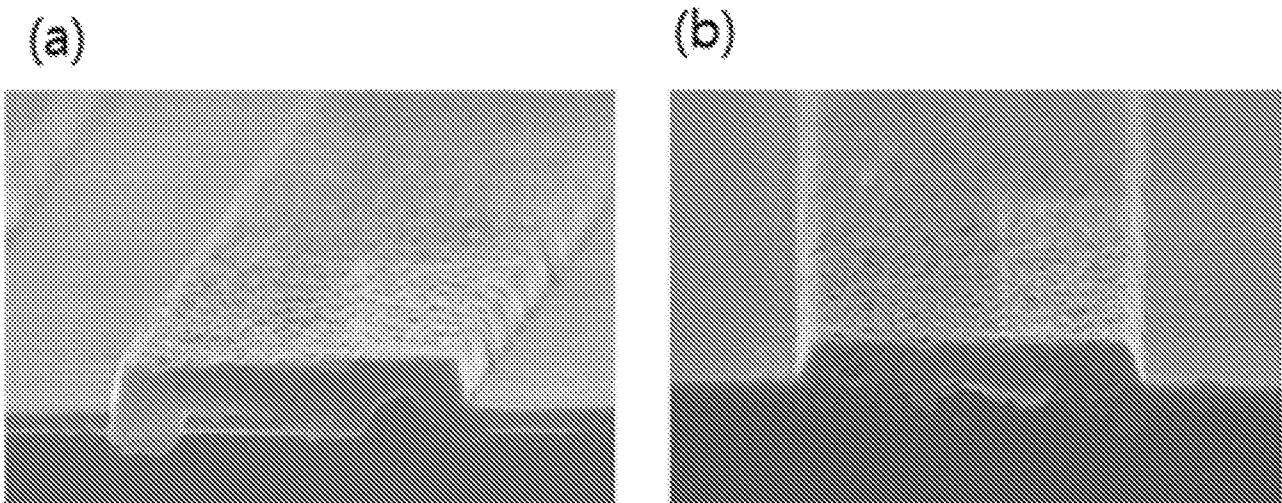
[도13]



[도14]



[도15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/018721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/3213(2006.01)i, H01L 21/02(2006.01)i, H01L 21/324(2006.01)i, H01L 21/033(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 21/3213; C23F 4/00; G02F 1/1362; H01B 1/02; H01L 21/306; H01L 21/3065; H01L 23/525; H01L 21/02; H01L 21/324; H01L 21/033

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: Cu, etch, ethylenediamine, hardmask

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1977132 B1 (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 10 May 2019 See paragraphs [0033]-[0040], claim 1 and figure 1.	1-11
A	KR 10-2019-0084918 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 17 July 2019 See paragraph [0029] and claim 6.	1-11
A	KR 10-2011-0059476 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 02 June 2011 See claims 1-7 and figure 1.	1-11
A	KR 10-0347130 B1 (POSTECH FOUNDATION) 18 September 2002 See claim 1 and figures 3-4.	1-11
A	JP 3993821 B2 (ULVAC JAPAN LTD.) 17 October 2007 See claim 1 and figures 1-3.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 JUNE 2020 (18.06.2020)

Date of mailing of the international search report

18 JUNE 2020 (18.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/018721

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1977132 B1	10/05/2019	None	
KR 10-2019-0084918 A	17/07/2019	CN 103060805 A CN 103060805 B KR 10-1939841 B1 KR 10-1939842 B1 KR 10-2013-0021321 A TW 201309850 A TW 1555884 B	24/04/2013 17/12/2014 18/01/2019 17/01/2019 05/03/2013 01/03/2013 01/11/2016
KR 10-2011-0059476 A	02/06/2011	KR 10-1666516 B1 US 2011-0130000 A1 US 7951653 B1	17/10/2016 02/06/2011 31/05/2011
KR 10-0347130 B1	18/09/2002	KR 10-2000-0009446 A	15/02/2000
JP 3993821 B2	17/10/2007	JP 2004-200604 A	15/07/2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 21/3213(2006.01)i, H01L 21/02(2006.01)i, H01L 21/324(2006.01)i, H01L 21/033(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 21/3213; C23F 4/00; G02F 1/1362; H01B 1/02; H01L 21/306; H01L 21/3065; H01L 23/525; H01L 21/02; H01L 21/324; H01L 21/033

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 구리(Cu), 식각(etch), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 하드마스크(hardmask)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1977132 B1 (인하대학교 산학협력단) 2019.05.10 단락 [0033]-[0040], 청구항 1 및 도면 1	1-11
A	KR 10-2019-0084918 A (동우 화인켐 주식회사) 2019.07.17 단락 [0029] 및 청구항 6	1-11
A	KR 10-2011-0059476 A (삼성전자주식회사) 2011.06.02 청구항 1-7 및 도면 1	1-11
A	KR 10-0347130 B1 (학교법인 포항공과대학교) 2002.09.18 청구항 1 및 도면 3-4	1-11
A	JP 3993821 B2 (ULVAC JAPAN LTD.) 2007.10.17 청구항 1 및 도면 1-3	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 06월 18일 (18.06.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 06월 18일 (18.06.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

장기정

전화번호 +82-42-481-8364



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1977132 B1	2019/05/10	없음	
KR 10-2019-0084918 A	2019/07/17	CN 103060805 A CN 103060805 B KR 10-1939841 B1 KR 10-1939842 B1 KR 10-2013-0021321 A TW 201309850 A TW I555884 B	2013/04/24 2014/12/17 2019/01/18 2019/01/17 2013/03/05 2013/03/01 2016/11/01
KR 10-2011-0059476 A	2011/06/02	KR 10-1666516 B1 US 2011-0130000 A1 US 7951653 B1	2016/10/17 2011/06/02 2011/05/31
KR 10-0347130 B1	2002/09/18	KR 10-2000-0009446 A	2000/02/15
JP 3993821 B2	2007/10/17	JP 2004-200604 A	2004/07/15