



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0019035
(43) 공개일자 2017년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 43/12 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
H01L 43/08 (2006.01) H01L 43/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 43/12 (2013.01)
H01L 21/3065 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0112871
(22) 출원일자 2015년08월11일
심사청구일자 2015년08월11일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
정지원
서울특별시 마포구 마포대로7길 22 삼성래미안공덕3차아파트 303-1202
황수민
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7 양천중앙하이츠아파트 104-802
(74) 대리인
특허법인 공간

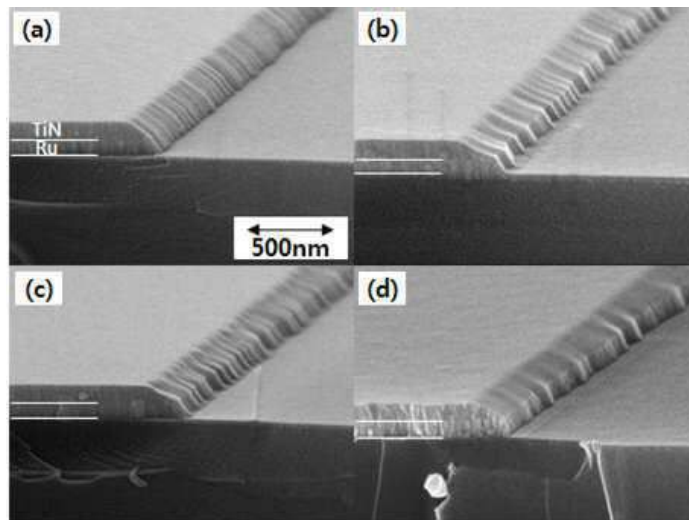
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 루테튬 박막의 식각방법

(57) 요약

본 발명은 루테튬 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 루테튬 박막에 대하여 부식성 없는 혼합 식각가스에 의한 최적의 식각공정 조건을 적용함으로써, 종래 루테튬 박막의 식각법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 다른 박막의 부식유발 없이 빠른 식각속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공할 수 있는 루테튬 박막의 식각방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01L 43/02 (2013.01)

H01L 43/08 (2013.01)

H01L 43/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 50047-1

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원, 한국반도체연구조합

연구사업명 산업융합원천기술개발사업

연구과제명 스핀-궤도 결합을 이용한 반금속 p-MRAM 기술(2차년도)

기 여 율 50/100

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 50548-1

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원, 한국반도체연구조합

연구사업명 미래소자 원천기술개발사업

연구과제명 소자 집적 및 MTJ 식각 기술 (2차년도)

기 여 율 50/100

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.30 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 루테튬 박막을 마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계;
- (b) 메탄계 가스 10 ~ 40 vol%, 산소계 가스 10 ~ 70 vol% 및 불활성 가스 20 ~ 70 vol%를 함유하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; 및
- (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 (a) 단계에서 마스크된 루테튬 박막을 식각하는 단계를 포함하는 루테튬 박막의 식각방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 메탄계 가스는 CH_4 , C_2H_6 및 C_3H_8 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 루테튬 박막의 식각방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N_2 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 루테튬 박막의 식각방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산소계 가스는 O_2 , O_3 , H_2O , CO, CO_2 , N_2O 및 NO_2 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 루테튬 박막의 식각방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 혼합가스는 메탄계 가스 10 ~ 30 vol%, 산소계 가스 40 ~ 70 vol% 및 불활성 가스 20 ~ 40 vol%를 함유하는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막의 식각방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 플라즈마화는 0.13 ~ 1.33 Pa 범위의 압력으로 혼합가스를 주입하고, 700 W 이상의 코일 고주파 전력, DC 바이어스 전압 200 ~ 400 V를 인가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막의 식각방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 플라즈마화는 유도결합플라즈마 반응성 이온식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온식각법, 자기증강반응성 이온식각법 및 반응성 이온 식각법으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막의 식각방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 루테튬 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 종래 루테튬 박막의 식각법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 다른 박막의 부식유발 없이 빠른 식각 속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공할 수 있는 루테튬 박막의 식각방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 마그네틱 랜덤 액세스 메모리(Magnetic Random Access Memory), 즉 MRAM은 비휘발성 메모리 소자의 하나로 나노 자성체 특유의 스핀 의존 전도 현상에 기초한 자기 저항 효과를 이용하는 새로운 고체 자기 메모리이다. 이러한 마그네틱 랜덤 액세스 메모리는 전자가 지닌 자유도인 스핀이 전자 전달 현상에 큰 영향을 미치므로 생기는 거대 자기저항(Giant Magnetoresistance)현상이나 터널 자기 저항(Tunnel Magnetoresistance)현상을 이용하는 것이다.

[0004] 일반적인 마그네틱 랜덤 액세스 메모리의 동작원리를 간단히 살펴보면, 수평전류를 인가하여 이로부터 발생하는 자기장을 이용하여 자화를 반전시켜서 자기터널저항 값을 변화시키면서 작동이 될 수 있다.

[0005] 상기 마그네틱 랜덤 액세스 메모리는 자기 터널 접합 (magnetic tunnel junction; MTJ) 소자를 이용한다. 가장 간단한 MTJ 스택은 2개의 자성층과 그 사이에 nm 두께의 Al_2O_3 또는 MgO 절연체로 구성된다. 상기 자성층 사이에 전압을 인가하면 터널 전자의 컨덕턴스(conductance)가 그 스핀에 의존하게 되며, 따라서 저항은 2개의 자성층의 자화가 평행한 쪽이 반평행한 경우보다 작아진다. 즉 2개의 자성층의 스핀 분극율로부터 터널 자기저항(tunneling magnetoresistance; TMR)을 얻을 수 있고, 이러한 저항값의 차이를 메모리소자의 작동에 이용하는 것이다.

[0006] 이러한 MRAM 소자 중 자성물질의 특유한 스핀 의존 전도현상을 기초(spin transfer torque: STT)로 하여 자성물질의 자화반전을 발생시켜 자기저항 효과를 이용하는 새로운 비휘발성 자기메모리인 STT-MRAM 소자에 대한 연구가 현재 활발히 연구되고 있으며, 특히 STT-MRAM 소자 연구중에서도 STT 자화반전시 임계전류밀도(J_c)를 낮추면서 동시에 열적 안정성의 확보가 가장 주요한 이슈로 부각되고 있다.

[0007] 이와 같은 임계전류밀도를 낮추면서 동시에 열적 안정성을 확보하기 위하여 최근에는 합성형 반강자성층 구조인 SAF(Synthetic Antiferromagnet) 구조가 제안되었는데, 이는 MTJ 소자 중 1개의 자성 박막을 2개로 분리하고, 그 사이에 비자성의 물질을 넣는 구조로, 비자성 물질로는 열적 안정성이 우수하고, 낮은 비저항을 가지고 있는 루테튬(Ru)이 대표적인 물질로 사용되고 있다.

[0008] 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.

[0009] 건식 식각공정은 일명 플라즈마 식각이라고 불리며 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.

[0010] 일반적으로 루테튬 등의 비자성 박막들은 화학반응성이 매우 낮은 물질들로서 주로 이온밀링을 사용하여 식각하였다. 하지만 이온밀링을 사용한 루테튬 박막의 식각은 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이 식각된 패턴주위로 재증착이 일어나 펜스(fence)모양을 형성한다. 이는 이온밀링 식각법이 화학반응 없이 순수하게 아르곤(Ar) 양이온

의 충돌 에너지에 의하여 박막 물질의 일부가 스퍼터링되어 제거되는 식각 메카니즘에 기인한다.

[0011] 따라서 루테튬 박막 상에 패턴의 크기가 서브마이크로미터 또는 나노미터 크기 이하로 축소되거나, 패턴 사이의 간격이 나노미터 크기로 축소될 때 재증착이 더욱 심화되는 문제가 있었다. 또한, 루테튬 박막의 두께가 나노미터 수준 이하로 얇아진다면, 분리되어 있는 자성 박막들이 연결되어 자화가 감소되거나, 소실되는 문제점이 있어 고집적 소자들의 제조를 위하여 루테튬 박막을 식각하는 경우에는 물리적 식각 메카니즘에 의한 이온 밀링법이 아닌 화학반응이 적용된 반응성 이온 식각법이 적용되어야 할 것이다.

[0012] 그러나, 반응성 이온 식각법에 의하여 루테튬 박막을 식각하는 경우에도 적절하지 않은 식각 가스를 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 재증착의 발생은 감소하나, 도 1의 (c)에 나타낸 바와 같이 식각된 측면경사(식각 경사)가 매우 완만하여 미세패턴의 식각에 적용하기 어려운 문제가 있다.

[0013] 이에 따라, 대한민국 공개특허 제1998-0006194호에서는 휘발성 화합물의 기화 또는 승화에 의해 재증착되는 부산물 없이 높은 식각 속도로 식각이 가능하도록 할로젠 가스 및 할로젠류 가스 중에서 선택된 최소 1개의 제1가스와 탄소 산화물계 가스, 탄화수소계 가스, 질소 산화물계 가스 및 질소계 가스 중에서 선택된 어느 하나인 제2가스를 순차적으로 또는 동시에 혼합가스 형태로 주입하여 상기 전이금속 박막을 휘발성 화합물로 전환시켜 식각하는 방법을 개시하고 있다.

[0014] 그러나 상기 방법은 기판온도를 200 °C 이상으로 유지하여야 하는 특성 때문에 루테튬 박막의 식각 적용에는 적절하지 않을 뿐만 아니라, 할로젠족 가스를 사용할 경우 다른 박막의 부식을 유발할 수 있고, 이로 인해 MTJ 소자의 특성이 저하되는 문제점이 발생될 수 있다.

[0015] 또한, 특히 루테튬 박막의 식각과 관련하여 식각 가스로 O_2/Cl_2 , O_2/CF_4 등의 혼합가스에 대한 선행연구가 진행되고 있으나, 이 역시 다른 박막의 부식을 유발할 있고, 이로 인해 MTJ 소자의 특성이 저하되는 문제점이 발생될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제1998-0006194호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 주된 목적은 반도체 재료로서 적층 또는 증착된 루테튬 박막에 대하여 재증착이 발생하지 않으면서 다른 박막의 부식유발 없이 빠른 식각속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공할 수 있는 루테튬 박막의 식각방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구현에는, (a) 루테튬 박막을 마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계; (b) 메탄계 가스 10 ~ 40 vol%, 산소계 가스 10 ~ 70 vol% 및 불활성 가스 20 ~ 70 vol%를 함유하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 (a) 단계에서 마스크된 루테튬 박막을 식각하는 단계를 포함하는 루테튬 박막의 식각방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 메탄계 가스는 CH_4 , C_2H_6 및 C_3H_8 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N_2 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상

인 것을 특징으로 할 수 있다.

- [0023] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 산소계 가스는 O_2 , O_3 , H_2O , CO , CO_2 , N_2O 및 NO_2 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b) 단계의 혼합가스는 메탄계 가스 10 ~ 30 vol%, 산소계 가스 40 ~ 70 vol% 및 불활성 가스 20 ~ 40 vol%를 함유하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b) 단계의 플라즈마화는 0.13 ~ 1.33 Pa 범위의 압력으로 혼합가스를 주입하고, 700 W 이상의 코일 고주파 전력, DC 바이어스 전압 200 ~ 400 V를 인가하여 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b) 단계의 플라즈마화는 유도결합플라즈마 반응성 이온식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온식각법, 자기증강반응성 이온식각법 및 반응성 이온 식각법으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 루테튬 박막의 식각방법은 박막에 대하여 부식성 없는 혼합 식각가스에 의한 최적의 식각공정 조건을 적용함으로써, 종래 루테튬 박막의 식각방법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 다른 박막의 부식유발 없이 빠른 식각 속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공하여 루테튬 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 종래 이온 밀링 식각법으로 식각된 박막구조이며, (c)는 종래 반응성 이온 식각법으로 식각된 박막구조이다.
- 도 2는 CH_4/Ar 혼합가스 중 CH_4 농도(비교예 2 내지 4)에 따른 루테튬 박막 및 TiN 하드마스크의 식각속도 변화 및 식각 선택도를 보여주는 그래프이다.
- 도 3은 $O_2/CH_4/Ar$ 혼합가스 중 O_2 농도(실시에 1 내지 4)에 따른 루테튬 박막 및 TiN 하드마스크의 식각 속도의 변화와 식각 선택도를 보여주는 그래프이다.
- 도 4는 CH_4/Ar 혼합가스 중 CH_4 농도에 따라 식각된 루테튬 박막의 SEM사진으로, (a)는 비교예 2에서 식각된 박막이고, (b)는 비교예 3에서 식각된 박막이며, (c)는 비교예 4에서 식각된 박막이고, (d)는 비교예 5에서 식각된 박막이다.
- 도 5는 $CH_4/O_2/Ar$ 혼합가스 중 O_2 농도에 따라 식각된 루테튬 박막의 SEM사진으로, (a)는 실시에 1에서 식각된 박막이고, (b)는 실시에 2에서 식각된 박막이며, (c)는 실시에 3에서 식각된 박막이고, (d)는 실시에 4에서 식각된 박막이다.
- 도 6은 $CH_4/O_2/Ar$ 혼합가스 중 O_2 농도(실시에 1 내지 4 및 비교예 3)에 따른 플라즈마 내에서 입자들에 대한 OES 분석 그래프이다.
- 도 7은 $CH_4/O_2/Ar$ 혼합가스 중 O_2 농도(실시에 1 내지 4 및 비교예 3)에 따른 플라즈마 내에서 입자들의 성분들과 Ar 이온들의 강도의 비율을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 실시에 4 및 비교예 3에서 루테튬 식각 전/후의 XPS(Ru 3d_{5/2})분석 그래프이다.
- 도 9는 실시에 4 및 비교예 3에서 루테튬 박막의 식각 전/후의 XPS(O 1s) 분석 그래프이다.
- 도 10은 실시에 4 및 비교예 3에서 루테튬 박막의 식각 전/후의 XPS(Ru 3d_{3/2}-C 1s) 분석 그래프이다.

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 발명은 (a) 루테튬 박막을 마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계; (b) 메탄계 가스 10 ~ 40 vol%, 산소계 가스 10 ~ 70 vol% 및 불활성 가스 20 ~ 70 vol%를 함유하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 (a) 단계에서 마스크된 루테튬 박막을 식각하는 단계를 포함하는 루테튬 박막의 식각방법에 관한 것이다.
- [0035] 이하 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0036] 본 발명에 따른 루테튬 박막의 식각방법에 있어서, (a) 단계는 루테튬 박막을 마스크로 패터닝하여 마스크하는 단계이다.
- [0037] 상기 마스크는 하드 마스크인 것이 바람직하고, Ti 또는 TiN 하드 마스크인 것이 더욱 바람직하다. 종래에는 포토레지스트 마스크를 주로 사용하였으나, 포토레지스트 마스크는 식각속도가 매우 빨라서 식각속도가 느린 루테튬 박막에 적용하는 것은 적합하지 않다.
- [0038] 본 발명에 따른 루테튬 박막의 식각방법에 있어서, (b) 단계는 메탄계 가스 10 ~ 40 vol%, 산소계 가스 10 ~ 70 vol% 및 불활성 가스 20 ~ 70 vol%를 함유하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계이다.
- [0039] 상기 메탄계 가스는 루테튬 박막의 반응성 이온 식각을 수행하고, 불활성 가스는 루테튬 박막의 물리적 식각을 수행하는 동시에 산소계 가스로는 루테튬 박막 표면을 산화시켜 산화물을 형성시켜 상기 형성된 산화물들이 물리적 충격에 의해 쉽게 제거할 수 있도록 하는 것으로, 일반적인 루테튬 박막의 물리적 식각방법인 이온 밀링 식각법은 식각된 패턴 주위로 재증착이 일어나 펜스(fence) 모양을 형성하게 되지만, 상기 메탄계 가스, 불활성 가스 및 산소계 가스가 포함된 혼합가스를 사용하는 경우에는 상호보완 식각작용으로 식각된 패턴 주위로 재증착이 발생하지 않고, 적절한 식각속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공할 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 혼합가스 중 메탄계 가스가 10 vol% 미만인 경우, 식각 측면에 재증착이 발생하거나 또는 식각 측면의 경사가 너무 완만해지는 문제가 있으며, 메탄계 가스가 40 vol%를 초과하는 경우에는 과도한 높은 농도의 메탄계 가스로 인하여 박막 표면에 폴리머가 증착되는 문제가 발생할 수 있어, 메탄계 가스는 혼합가스 중에 10 ~ 40 vol%로 함유될 수 있고, 바람직하게는 10 ~ 30 vol%으로 함유될 수 있다.
- [0041] 상기 메탄계 가스로는 CH_4 , C_2H_6 및 C_3H_8 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기의 메탄계 가스는 적절한 식각 속도를 제공하며, 식각 후 부산물이 재증착 되지 않는다는 장점을 가지고 있다. 만약, 상기 메탄계 가스보다 탄소수가 많은 메탄계 가스를 사용하게 되면 과도한 탄소수로 인하여 수소가 동시에 증가하며 이에 따라 고분자 물질이 생성되고, 생성된 고분자 물질은 박막 표면에 증착되는 문제가 발생된다.
- [0042] 한편, 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N_2 가스로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다. 상기 메탄계 가스가 화학적 식각을 유도하는 반면, 상기 불활성 가스들은 물리적인 식각을 수행하게 한다. 만일, 상기 불활성 가스가 혼합가스 중에 20 vol% 미만으로 함유될 경우, 식각된 측면경사가 매우 완만하여 미세패턴의 식각에 적용하기 어려우며, 70 vol%를 초과할 경우에는 식각된 패턴 주위로 재증착이 형성되는 문제점이 발생할 수 있고, 바람직하게는 20 ~ 40 vol%의 불활성 가스를 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 산소계 가스는 O_2 , O_3 , H_2O , CO, CO_2 , N_2O 및 NO_2 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 전술된 혼합가스 중에 10 ~ 70 vol%로 함유될 수 있고, 바람직하게는 40 ~ 70 vol%로 함유할 수 있다. 만일, 산소계 가스가 혼합가스 중에 10 vol% 미만으로 함유될 경우, 함량 대비 효과가 미미하고, 70 vol%를 초과한 경우에는 박막을 과도하게 산화시켜 박막 표면에 산화물층이 형성되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0044] 상기 (b) 단계의 플라즈마화는 유도결합플라즈마 반응성 이온식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온식각법, 자기증강반응성 이온 식각법 및 반응성 이온 식각법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 수행되는 것이 바람직하다.

- [0045] 상기 식각법은 고밀도 플라즈마 발생이 가능하면서 기관쪽에 독립적인 RF power가 연결되어서 기관에 바이어스 전압을 인가할 수 있고, 이에 따라 이온들의 기관에 대한 고에너지의 충돌이 가능하며, 이때 끊어진 화학결합들은 플라즈마 내부에서 내려오는 라디칼과 화학반응을 일으켜서 식각이 진행된다. 또한, 화학반응에 의한 반응생성물의 휘발성이 약하면 식각된 측면에 재증착이 발생하는데, 이때 이온들의 기관에 대한 물리적 스퍼터링이 재증착물질들이 탈착되는 것을 돕는 역할을 한다.
- [0046] 특히, 고밀도 플라즈마 이온식각법은 외부 코일에 가하는 전력이 챔버 내부의 발생된 플라즈마 내 전자에 에너지를 전달함으로써 고밀도의 플라즈마를 얻게 되는 것으로, 식각 속도가 빠르며 이온 충격에 의한 손상이 없다는 장점이 있다.
- [0047] 또한, 반응성 이온 식각(Reactive ion etching)은 이온 충격을 이용한 반응성 화학공정과 물리적 공정에서 웨이퍼 표면으로부터 물질을 제거하는 기술이다. 자기증강반응성 이온 식각은 자기적으로 강화된 반응성 이온 식각 반응으로 물리적 방법과 화학적 방법이 결합된 식각방법이다. 자기장을 갖는 플라즈마는 고밀도 플라즈마를 생성하고 낮은 압력에서도 동작을 허용하며, 특히 높은 종횡비 특성을 갖는 식각인 경우 식각의 방향성과 균일성을 유지하게 하는 장점이 있다. 하지만 일반적인 저밀도의 반응성 이온 식각법을 이용하는 경우 상기의 효과들을 얻기가 어려우며, 이에 따라 적절한 식각 속도 및 이방성 식각이 수행되지 않는 문제가 있다.
- [0048] 이때, 본 발명에서 플라즈마화는 0.13 ~ 1.33 Pa 범위의 압력으로 혼합가스를 주입하고, 700 W 이상의 코일 고주파 전력, DC 바이어스 전압 200 ~ 400 V를 인가하여 수행할 수 있다.
- [0049] 만약, 혼합가스 압력이 0.13 Pa 미만인 경우 생성된 플라즈마가 불안정하여 식각의 안정성 및 재현성이 떨어지는 문제가 있고, 혼합가스 압력이 1.33 Pa를 초과하는 경우에는 플라즈마 내 이온, 라디칼 등의 양이 상대적으로 많아지나, 이들의 평균 자유행로가 작아져 물리적 충돌이 빈번하게 발생됨에 따라 궁극적으로 느린 식각 속도와 낮은 식각 경사를 얻게 되며, 식각된 표면의 재증착이 심하게 발생할 수 있는 문제점이 발생될 수 있다.
- [0050] 상기 코일 고주파 전력이 700 W 미만인 경우에는 식각 측면의 경사가 완만하게 식각된다는 문제점이 발생될 수 있어 700 W 이상일 수 있으며, 식각 손상을 방지한다는 측면에서 1500 W 이하인 것이 바람직하다.
- [0051] 또한, DC 바이어스 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 식각 측면에 재증착이 발생될 수 있고, 400 V를 초과하는 높은 DC 바이어스 전압은 식각 속도 및 식각 경사가 향상될 수 있지만, 박막에 가해지는 이온 충격에 의한 식각 손상(etch damage)이 발생하여 향후 제조되는 소자의 전기적 특성이 열화되는 문제가 발생될 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 루테튬 박막의 식각방법에 있어서, (c) 단계는 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 (a) 단계에서 마스크된 루테튬 박막을 식각하는 단계이다. 상기 혼합가스를 이용하여 생성된 플라즈마를 통해 루테튬 박막을 식각함으로써, 루테튬 박막을 빠른 속도로 식각할 수 있고, 식각면에 재증착이 발생하는 것을 억제할 수 있다.
- [0053] 상기 (c) 단계의 식각은 이온들의 기관에 대한 고에너지 충돌이 수행되고, 이로 인하여 끊어진 화학결합들이 플라즈마 내부의 라디칼과 화학반응을 일으켜서 수행된다. 이때, 화학반응에 의한 반응생성물의 휘발성이 약하면 식각된 측면에 재증착이 발생하는데, 이온들의 기관에 대한 물리적 스퍼터링이 재증착물질들이 탈착되는 것을 돕는 역할을 하여 재증착을 억제한다.
- [0055] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0056] <실시예 1>
- [0057] 루테튬 박막이 증착된 기관에 대하여 TiN 하드 마스크를 공지된 방법을 이용하여 패터닝하여 루테튬 박막을 마스크하였다. 상기 마스크된 기관을 ICP coil과 120 mm 떨어진 곳에 위치시키고, 0.67 Pa 공정압력에서 하기 표 1의 혼합가스를 흘려주며 800 W의 코일 고주파 전력과 300 V의 DC 바이어스를 가하여 플라즈마를 형성하는 방법으로 TiN 하드마스크로 마스크된 루테튬 박막을 식각하였다.

[0059] <실시예 2 내지 4와 비교예 1 내지 5>

[0060] 이하, 실시예 2 내지 4와 비교예 1 내지 5에 대한 식각 조건을 표 1로 나타내었으며, 각 조건을 제외한 박막의 식각방법은 실시예 1과 동일하게 수행하여 식각하였다.

표 1

[0062]

구분	RF power (W)	DC 바이어스 전압(V)	챔버압력 (Pa)	CH ₄ 가스 (vol%)	O ₂ 가스 (vol%)	Ar 가스 (vol%)
실시예 1	800	300	0.67	20	10	70
실시예 2	800	300	0.67	20	20	60
실시예 3	800	300	0.67	20	40	40
실시예 4	800	300	0.67	20	60	20
비교예 1	800	300	0.67	100	-	-
비교예 2	800	300	0.67	-	-	100
비교예 3	800	300	0.67	20	-	80
비교예 4	800	300	0.67	80	-	20
비교예 5	800	300	0.67	-	100	-

[0064] <실험예 1> O₂, CH₄ 및 Ar의 혼합비율에 따른 루테튬 박막 및 TiN 마스크의 식각 속도

[0065] 식각가스인 O₂, CH₄ 및 Ar의 혼합비율에 따른 루테튬 박막과 TiN 하드 마스크의 식각 속도 및 선택도(= 루테튬 박막 식각속도/TiN 하드 마스크 식각속도)를 알아보기 위하여 비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 4에서 식각된 박막에 대하여 식각 속도를 측정하고, 그 결과를 도 2 및 도 3에 각각 나타내었다.

[0066] 도 2에 나타난 바와 같이, 불활성 가스인 Ar만을 사용하는 비교예 2의 경우, CH₄ 가스를 혼합한 혼합가스에 비해 루테튬 박막 및 TiN 하드 마스크의 식각 속도가 높은 것으로 나타난 반면, TiN 하드 마스크에 대한 루테튬 박막의 식각 선택성에서는 현저히 떨어지는 것으로 나타났다.

[0067] 그러나, 도 3에 나타난 바와 같이 실시예 1 내지 4에서는 TiN 하드 마스크의 식각 속도의 감소가 더 커서 TiN 하드 마스크에 대한 루테튬 박막의 식각 선택도 또한 점진적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같이 식각 선택도가 증가하면 얇은 하드 마스크를 가지고도 원하는 박막을 식각할 수 있으며, 식각프로파일을 개선하는 효과도 가져올 수 있음을 의미한다.

[0068] 한편, CH₄ 가스만 사용한 비교예 1의 경우에는 식각이 이루어지지 않아 식각속도 및 식각 선택도를 측정할 수 없었고, O₂ 가스만 사용한 비교예 5의 경우에는 수직적인 식각 경사를 얻었지만, 불규칙한 식각 측면이 관찰되었다. 이러한 불규칙적인 식각 측면을 갖는 공정을 MTJ 소자를 식각하는 단계에 적용하는데 어려움이 있다.

[0070] <실험예 2> O₂와 CH₄ 및 Ar의 혼합비율에 따라 식각된 루테튬 박막 관찰

[0071] 식각 가스인 O₂와 CH₄ 및 Ar의 혼합비율에 따른 루테튬 박막의 식각면을 관찰하기 위하여 비교예 1 내지 4와 실시예 1 내지 4에서 식각된 박막의 측면을 SEM(Hitachi SE-4300)을 이용하여 관찰하고, 그 결과를 도 4 및 5에 각각 나타내었다. 이때, 도 4의 (a)는 비교예 2에서 식각된 박막의 측면이고, (b)는 비교예 3에서 식각된 박막의 측면이며, (c)는 비교예 4에서 식각된 박막의 측면이고, (d)는 비교예 5에서 식각된 박막의 측면에 해당한다.

[0072] 또한, 도 5의 (a)는 실시예 1에서 식각된 박막의 측면이고, (b)는 실시예 2에서 식각된 박막의 측면이며, (c)는 실시예 3에서 식각된 박막의 측면이고, (d)는 실시예 4에서 식각된 박막의 측면에 해당한다.

[0073] 도 4에 나타난 바와 같이, 비교예 2의 경우에는 식각된 패턴의 측면의 식각경사가 완만하였고, 재증착이 없는

것이 관찰되었다. 그러나 식각 표면과 패턴의 측면 사이에 매우 완만하게 루테튬 박막이 남아있는 것이 관찰되었는데, 이 남아있는 루테튬 박막이 MTJ 식각에 적용하는데 있어서 완만한 식각 경사를 초래할 수 있다. 또한, 비교예 3의 경우에는 비교예 2와 비슷하지만, 패턴의 측면과 식각 표면 사이에 루테튬 박막이 더 많이 남아있는 것을 관찰되었고, 비교예 4의 경우에는 과도한 CH_4 기체로 인하여 폴리머 층이 형성되어 마스킹된 TiN 하드마스크 패턴 사이로 증착된 것이 관찰되었다.

[0074] 반면, 실시예 1 내지 4와 같이 O_2 가스의 농도가 증가할수록 루테튬 박막의 식각 경사가 수직적으로 형성됨을 확인할 수 있으며, 특히 실시예 4에서 식각된 박막의 경우에는 85° 이상의 매우 수직적인 식각 경사를 가짐을 확인할 수 있었다(도 5).

[0075] 따라서, 산소계(O_2) 가스, 메탄계(CH_4) 가스 및 불활성(Ar) 가스를 혼합하여 루테튬 박막의 식각을 수행할 경우 식각을 효과적으로 수행할 수 있음을 확인하였다.

[0077] <실험예 3> O_2 와 CH_4 및 Ar의 혼합비율에 따른 OES 분석

[0078] 비교예 3과 실시예 1 내지 4에서 O_2 와 CH_4 및 Ar의 혼합비율에 따른 플라즈마 내의 높은 강도(intensity)의 입자들에 대한 변화를 분석하기 위해 도 6 및 7에 플라즈마의 OES(optical emission spectroscopy, Oceanoptics Maya 2000 pro)분석 결과를 나타내었다.

[0079] 도 6에 나타난 바와 같이, O_2 의 농도가 증가함에 따라 Ar의 강도가 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 식각 속도가 감소되는 것을 알 수 있었고, O_2 의 농도가 증가할수록 O, H의 강도가 증가지만, C_2 , CO, CH의 강도는 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 7에 나타난 바와 같이, O_2 의 농도가 증가함에 따라 Ar 강도에 대한 O, H, C_2 , CO, CH의 비율이 증가하였다. 즉, 도 6 및 7의 결과를 종합해 보면, O_2 에서 분해된 O 성분과 CH_4 의 분해된 C, CH_x 성분들이 반응하여 CO, CH 화합물을 형성하고 H가 남게 되는 것을 의미한다.

[0081] <실험예 4> O_2 와 CH_4 및 Ar의 혼합비율에 따라 식각된 루테튬 박막의 XPS 분석

[0082] O_2 와 CH_4 및 Ar의 혼합비율에 따른 루테튬 박막의 화학적 반응 여부를 알아보기 위하여 실시예 4 및 비교예 3에서 식각된 루테튬 박막의 표면을 구성원소별 결합 에너지의 변화를 분석할 수 있는 Ru $3d_{5/2}$ 로 narrow scan한 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy, ThermoScientific K-alpha)를 통하여 분석하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0083] 도 8에 나타난 바와 같이, 식각 전 루테튬 박막이 부분적으로 산화되었다는 것을 확인할 수 있었고, 실시예 4과 비교예 3의 조건으로 식각을 수행한 후에는 루테튬의 subpeak (280.0 eV, 280.3 eV) 들의 강도가 감소한 반면, 루테튬 산화물들의 subpeak 들은 증가한 것을 확인하였다.

[0084] 한편, 실시예 4과 비교예 3에서 식각된 Ru 박막의 표면을 구성원소별 결합 에너지의 변화를 분석할 수 있는 O 1s로 narrow scan한 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy, ThermoScientific K-alpha)를 통하여 분석하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0085] 도 9에 나타난 바와 같이, 식각 전에는 RuO_2 (529.4 eV, 529.7 eV) Ru/O (530.0 eV), OH (532.0 eV)의 subpeak 들을 확인하였고, 비교예 3의 조건으로 식각을 수행한 후에는 O 1s peak이 감소하였다. 이는 부분적으로 산화된 Ru 박막이 20 vol% CH_4 와 80 vol% Ar의 혼합 기체에서 제거되는 것을 의미한다. 실시예 4의 조건으로 식각을 수행한 후에는 O 1s peak이 증가하는데, 이는 루테튬 박막의 산화와 OH를 포함하는 보호층이 루테튬 박막의 측면 경사를 향상시키는데 영향을 준다는 것을 의미한다.

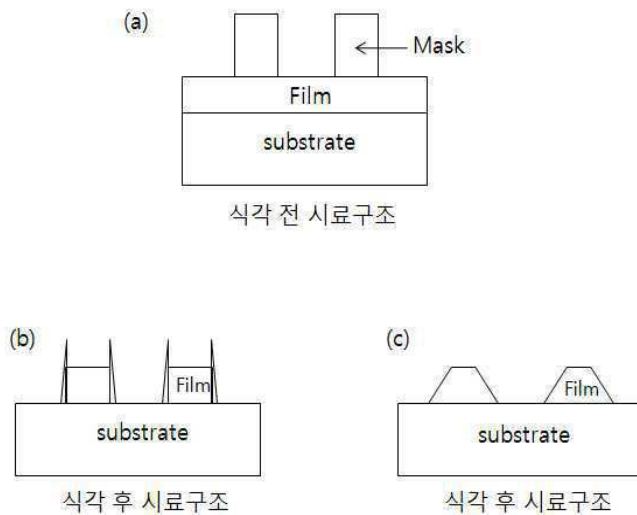
[0086] 또한, 실시예 4 및 비교예 3에서 식각된 루테튬 박막의 표면을 구성원소별 결합 에너지의 변화를 분석할 수 있는 Ru $3d_{3/2}$ -C 1s로 narrow scan한 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy, ThermoScientific K-alpha)를 통하여 분석하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0087] 도 10에 나타난 바와 같이, 식각전 루테늄 박막의 경우 Ru 금속 (284.2 eV, 284,5eV)와 C (284.8 eV), RuO₂ (286.0 eV) 의 subpeak 들을 확인하였고, 비교예 3의 조건으로 식각을 수행한 후에는 C subpeak 이 증가하였다. 이는 식각이 진행되는 과정에서 C 또는 CH_x를 포함하는 화합물이 생성되었다는 것을 의미한다. 실시예 4의 조건으로 식각을 수행한 후에는 C subpeak은 변함이 없는 반면에, Ru 금속의 subpeak 들은 감소하였다. 이는 Ru 금속이 식각되어 물리적 충돌에 의해 쉽게 제거가 되고, 동시에 C 또는 CH_x 화합물이 식각 표면에 보호층 역할을 하여 이방성의 식각 경사를 얻게 되었다는 것을 의미한다.

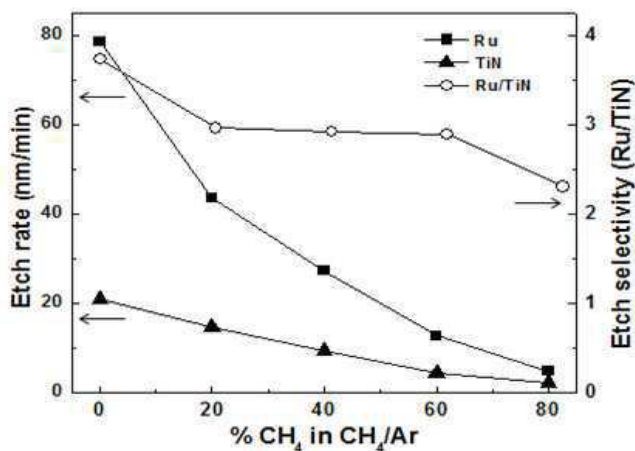
[0089] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 도면에 예시된 것에 한정되는 것은 아니며, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

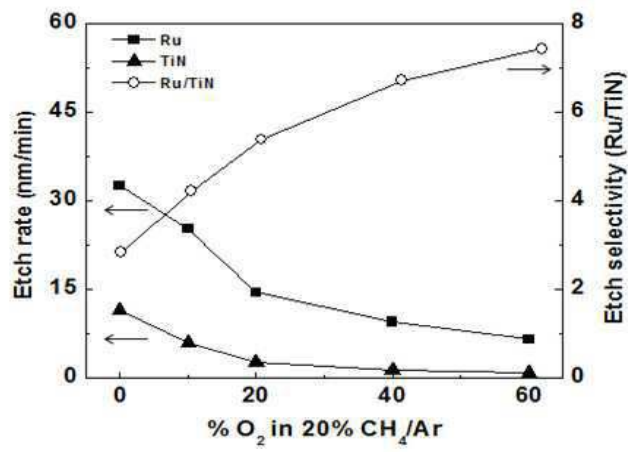
도면1



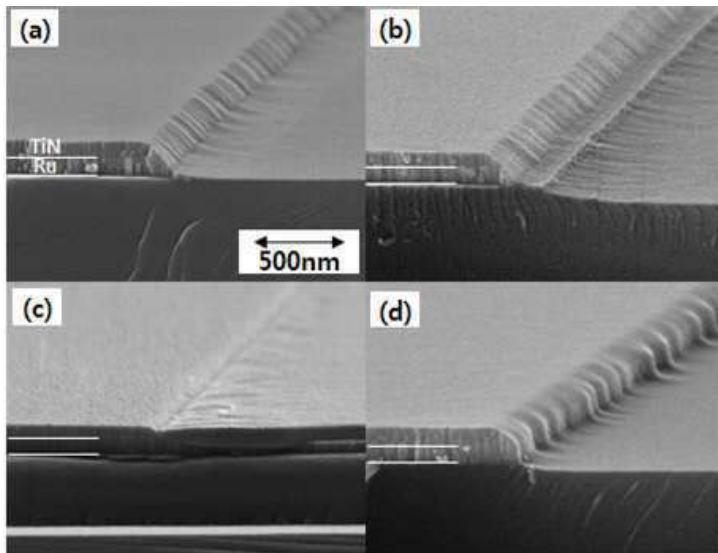
도면2



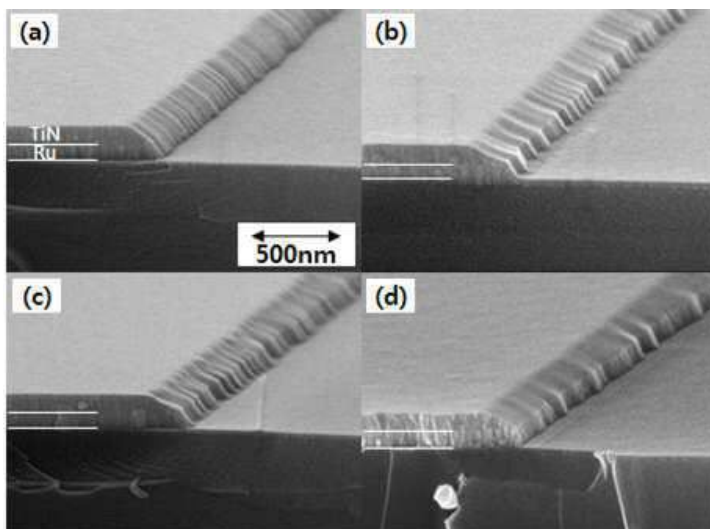
도면3



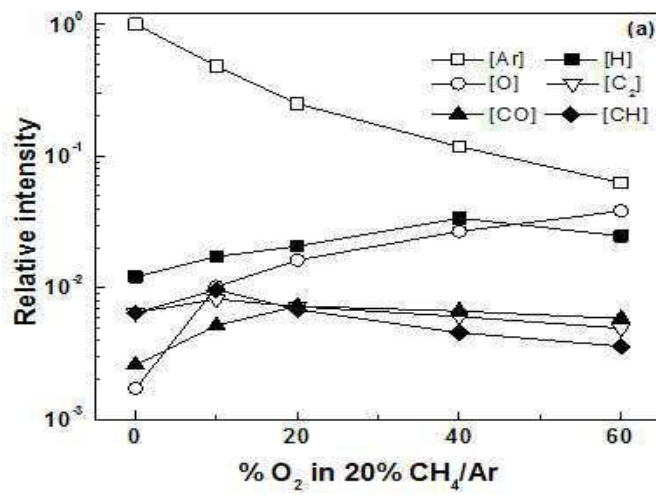
도면4



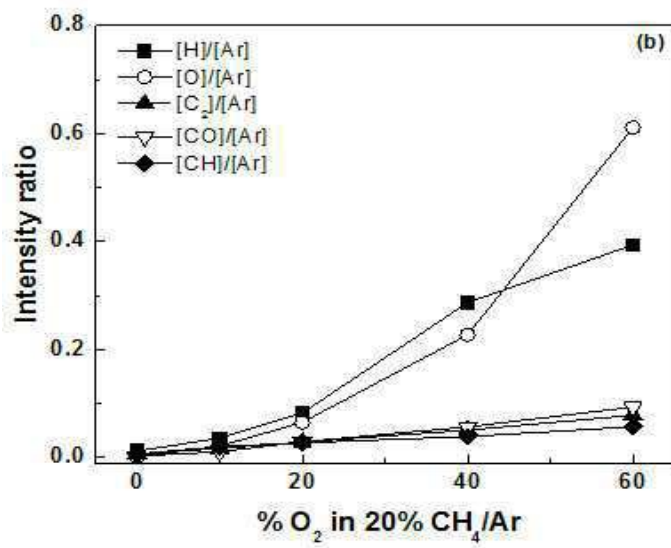
도면5



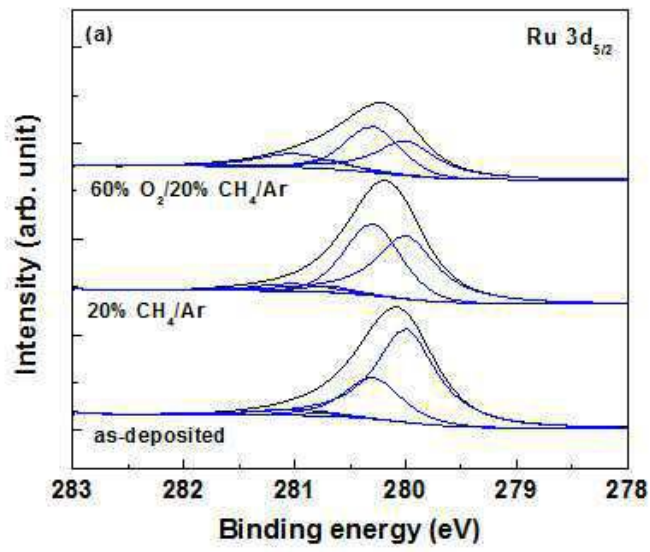
도면6



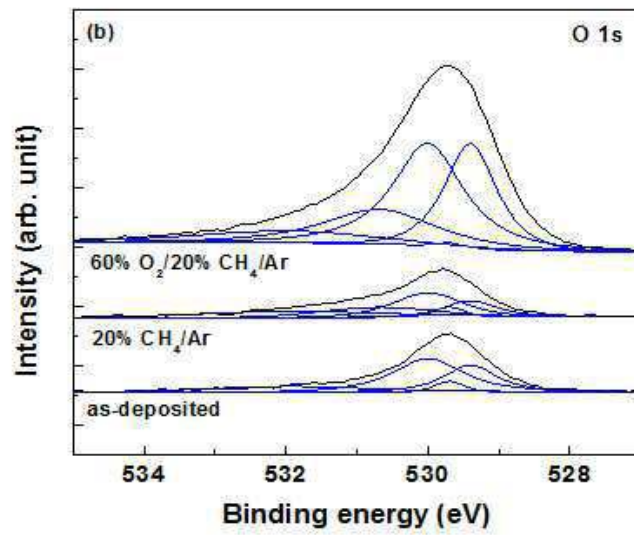
도면7



도면8



도면9



도면10

