(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0031606
(43) 공개일자 2024년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3213 (2006.01) *H01J 37/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/32136 (2013.01)
H01J 37/321 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0110490
(22) 출원일자 2022년09월01일
심사청구일자 2022년09월01일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
정지원
서울특별시 서초구 신반포로 270 반포자이아파트 141-2501
김승현
강원도 동해시 청운1길 29, 현대아파트 16동 1805호
(74) 대리인
특허법인 공간

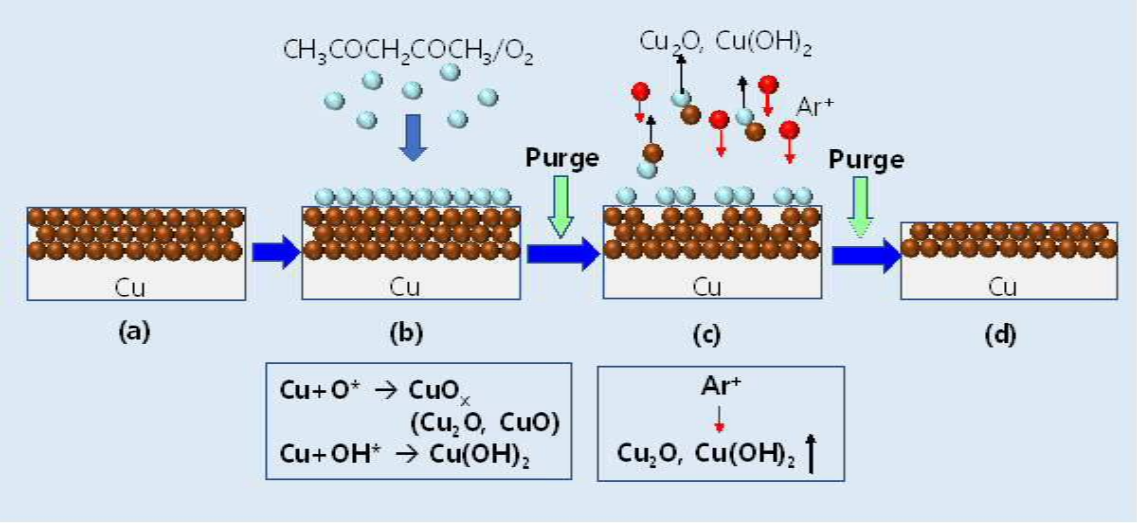
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **배선 금속의 순환 식각방법**

(57) 요 약

금속배선 물질 중에서 구리 박막의 건식 식각방법에 관한 것으로서, 상세하게는 구리 박막을 플라즈마화 되지 않은 아세틸아세톤/산소의 혼합 반응가스에 노출시켜, 구리 박막 상에 구리 화합물층을 형성하는 제1 단계; 및 상기 제1 단계 후, 플라즈마화된 불활성가스 또는 불활성가스 혼합물을 공급하여, 구리 화합물층을 제거하는 제2 단계;를 포함하며, 상기 제 1 단계 및 제 2 단계에서의 구리 박막이 포함된 기판 온도는 0 내지 20 ℃이고, 상기 제1 및 제2의 식각 단계가 1 회 이상 순환(cycle)되는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 건식 순환식각방법(cyclic etching)에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180300
과제번호	20019504
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전자부품산업기술개발(R&D)
연구과제명	코발트 금속배선 건식식각용 식각가스 개발 및 코발트 박막의 건식식각 공정개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교산학협력단
연구기간	2022.04.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리 박막을 플라즈마화 되지 않은 아세틸아세톤/산소 혼합 반응가스에 노출시켜, 구리 박막 상에 구리 화합물층을 형성하는 제1 단계; 및

상기 제1 단계 후, 플라즈마화된 불활성가스 또는 불활성가스 혼합물을 공급하여, 구리 화합물층을 제거하는 제2 단계;를 포함하며,

상기 제 1 단계 및 제 2 단계에서의 구리 박막이 포함된 기판 온도는 0 내지 20 ℃이고,

상기 제1 및 제2 단계가 1 회 이상 순환(cycle)되는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 건식 식각방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 단계에서의 기판에 인가되는 직류 바이어스(dc-bias) 전압은 100 내지 300V인 것을 특징으로 하는, 구리 박막의 건식 식각방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제1 및 제2의 식각 단계가 2 회 이상 순환(cycle)되고, 식각 속도는 0.5 ~ 3 ㎚/cycle인 것을 특징으로 하는, 구리 박막의 건식 식각방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제1 단계에서의 아세틸아세톤/산소 혼합 반응가스내 산소 가스는 O_2 및 O_3 중에서 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 구리 박막의 건식 식각방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 단계에서의 상기 아세틸아세톤은 전체 반응가스에 대하여 40 내지 70 vol%의 범위인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제1 단계에서의 반응가스는 hexafluoroacetylacetone (HFAC)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 구리 박막의 건식 식각방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 불활성가스는 He, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2 및 이들의 혼합물 중 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 구리 박막의 건식 식각방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제1 단계의 진공도가 1 ~ 10 m Torr이고,

반응가스에 대한 노출 시간이 5 내지 30 초인 것을 특징으로 하는, 구리 박막의 건식 식각방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제 2 단계의 상기 제 2 단계의 진공도가 1 ~ 10 m Torr이며,

ICP rf 전력이 100 내지 300 W 이고, 기판에 인가되는 직류 바이어스 전압이 100 내지 300V 인 것을 특징으로 하는, 구리 박막의 건식 식각방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

식각 속도는 0.5 ~ 3 nm/cycle인 것을 특징으로 하는, 구리 박막의 건식 식각방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 배선 금속 구리 박막의 건식 식각방법에 관한 것으로서, 상세하게는 구리 박막의 식각에 있어서 순환 식각법 (Cyclic etching)을 이용하는 것으로써 이 식각법은 두 단계로 구성되며 첫 번째 단계는 플라즈마화 또는 플라즈마화 되지 않은 아세틸아세톤/산소 혼합가스를 이용하여 구리박막 표면에 노출시켜서 구리박막의 표면에 구리화합물을 생성시키고, 두 번째 단계는 표면반응된 구리박막에 대하여 Ar 플라즈마를 생성하여 Ar 양이온들이 구리 기판에 스퍼터링 식각을 하여 잔존하는 구리화합물들을 제거하며, 이러한 일련의 식각 과정을 순환 반복함으로써, 식각 잔류물 및 재증착 없이 구리 박막을 효과적으로 식각하는, 구리 박막의 건식 식각방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 알루미늄은 실리콘 산화막(Silicon Dioxide)과 부착성이 좋고 가공성이 뛰어나 반도체 장비의 배선 재료로 주로 사용되었다.

[0003] 그러나 반도체 장비의 작동 속도 향상, 작동 전력 감소 등 성능 향상을 위해 소자의 미세선폭(critical dimension)이 수 나노미터(㎚)로 축소됨에 따라 알루미늄 배선을 통해 흐르는 전류 밀도가 증가되어, 기존의 알루미늄으로 제작되는 금속 배선의 경우 높은 전류 밀도에서 열악한 전자이동 특성으로 인해 소자의 신뢰성이 저하된다.

[0004] 이에, 알루미늄을 대체할 배선 재료로 알루미늄과 비교하여 저항이 매우 낮고, 와이어 변형 및 파손을 일으키는 일렉트로마이그레이션(electromigration) 현상이 낮은 구리가 사용된다.

[0005] 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.

[0006] 반면, 구리는 화학적 반응성이 적고 구리 화합물의 증기압이 매우 낮기 때문에 구리에 적용 가능한 감산 에칭 공정(subtractive etching process)이 아직 개발되지 않았으며, 현재 구리 박막의 건식 에칭이 존재하지 않기 때문에, 구리 박막의 패터닝은 유전체 증착(dielectric deposition)을 하고 이를 에칭한 후에, 유전체에 구리 증착 및 화학적 기계적 연마를 포함하는 다마신 공정(damascene process)에 의해 진행된다.

[0007] 그러나 이러한 다마신 공정에 의해 제조된 구리 배선은 미세선폭이 나노미터(nm)크기로 축소되면, 구리와 유전체 사이의 라이너로 사용되는 TiN 박막의 인터커넥션 저항 증가로 인해 저항력이 증가되고, 이로 인해 장치 속도가 지연되는 문제가 발생되나, 상기 다마신 공정과 관련한 문제를 해결하는 것은 매우 어려워, 구리의 건식 식각공정 개발이 요구된다.

[0008] 구리 박막의 건식 식각에 관한 연구는 Cl_2, HBr, H_2 및 $SiCl_4$, 알코올계 가스와 CH_3COOH/Ar 가스 혼합물 등을 사용하여 실시되었으며, 최근에는 Si, III-V 화합물, 금속 및 2D 물질을 포함한 다양한 반도체 관련 물질과 구리와 같은 식각-경질(hard-to-etch) 물질의 나노미터 규모 패턴을 식각할 수 있는 원자층 식각(atomic layer etching, ALE) 방법이 제안되었다.

[0009] ALE는 종래 반응성 이온 식각과 비교하여 나노미터 규모의 패턴을 가지고 있는 박막 식각에서 높은 식각 선택도 및 낮은 표면 손상과 같은 이점을 제공할 수 있는 기술로서, 일본 공개특허공보 제2018-500767(2018.01.11)에서는 할로겐함유 가스를 사용하여 일련의 과정을 반복 실시하는, 원자층 식각 촉진방법을 개시하고 있다. 그러나 상기 선행문헌을 포함한 할로겐함유 가스를 사용한 ALE 방법은 할로겐함유 가스를 사용하되, 이를 플라즈마화하거나 또는 상기 식각할 금속을 킬레이트, 단좌배위자 등을 포함하도록 개질하고 있어, 식각 잔류물, 재증착에 의한 문제가 발생됨은 물론이고, 식각 속도를 향상시킬 수 없다.

[0010] ALE와 유사한 식각 방법으로 원자층 식각법보다는 다소 큰 범위의 식각법으로서 cyclic etching 또는 layer-by-layer etching이 있다. 이 방법은 원자층보다 다소 두꺼운 박막층의 범위에서 순환 식각하는 식각법으로 이를 cyclic etching이라고 하며 원자층보다 두꺼운 박막층을 식각하는 방법으로 층별 식각법이 있다. 이들은 원자층보다는 다소 두꺼운 박막층을 식각하는 법으로써 원자층 식각법의 변형된 식각법이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 cyclic etching법을 적용하여 배선 금속박막에 대한 건식 식각공정법을 제안한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2018-500767(2018.01.11)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 구리 박막 식각 방법을 건식 및 나노미터 규모의 패턴을 식각할 수 있는 층별 식각법 (cyclic etching)으로 하되, 종래 ALE 공정이나 layer-by-layer 식각법이 플라즈마화된 식각가스를 이용하거나 또는 여러 가지 유기 킬레이트 물질을 포함하여 식각을 시도하여 발생된 문제점(재증착, 식각 잔류물 생성 등)들을 보완하여 완전한 식각이 이루어지도록 반응가스로서 플라즈마화 되지 않은 식각가스들를 포함한 가스를 사용하는, 구리 박막의 건식 식각방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 구리 박막을 플라즈마화 되지 않은 아세틸아세톤/산소 혼합 반응가스에 노출시켜, 구리 박막 상에 구리 화합물층을 형성하는 제1 단계; 및 상기 제1 단계 후, 플라즈마화된 불활성가스 또는 불활성가스 혼합물을 공급하여, 구리화합물층을 제거하는 제2 단계;를 포함하며, 상기 제 1 단계 및 제 2 단계에서의 구리 박막이 포함된 기판 온도는 0 내지 20 ℃이고, 상기 제1 및 제2의 식각 단계가 1 회 이상 순환

(cycle)되는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 건식 식각방법을 제공한다.

[0014] 일 실시예로, 상기 제 2 단계에서의 기판에 인가되는 직류 바이어스(dc-bias) 전압은 100 내지 300V 일 수 있다.

[0015] 일 실시예로, 상기 제1 및 제2의 식각 단계가 2 회 이상 순환(cycle)되고, 식각 속도는 0.5 ~ 3 ㎚/cycle일 수 있다.

[0016] 일 실시예로, 상기 제1 단계에서의 아세틸아세톤/산소 혼합 반응가스내 산소 가스는 O_2 및 O_3 중에서 어느 하나일 수 있다.

[0017] 일 실시예로, 상기 제1 단계에서의 상기 아세틸아세톤은 전체 반응가스에 대하여 40 내지 70 vol%의 범위일 수 있다.

[0018] 일 실시예로, 상기 제1 단계에서의 반응가스는 hexafluoroacetylacetone (HFAC)를 포함할 수 있다.

[0019] 일 실시예로, 상기 불활성가스는 He, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2 및 이들의 혼합물 중 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0020] 일 실시예로, 상기 제1 단계의 진공도가 1 ~ 10 m Torr이고, 반응가스에 대한 노출 시간이 5 내지 30 초일 수 있다.

[0021] 일 실시예로, 상기 제 2 단계의 진공도가 1 ~ 10 m Torr이고, ICP rf 전력이 100 내지 300 W 이고, 기판에 인가되는 직류 바이어스 전압이 100 내지 300V일 수 있다.

[0022] 일 실시예로, 식각 속도는 0.5 ~ 3 ㎚/cycle일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 구리 박막을 식각함에 있어서, 플라즈마화 되지 않은 유기 킬레이터물질을 포함한 반응가스를 사용하고, 일련의 식각 과정을 순환 반복함에 따라, 식각 잔류물 및 재증착 현상이 발생되지 않으면서도 빠르게 식각할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 순환 식각방법을 도식화한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 구리 박막이 acetylacetone 가스 및 acetylacetone/O_2 혼합가스의 노출된 시간에 따른 구리 박막들의 FESEM 사진이다((a) acetylacetone: 40 sccm, 15s, (b) acetylacetone: 40 sccm, 30s, (c) acetylacetone/O_2: 40/20, for 15s, (d) acetylacetone/O_2: 40/20, for 30s, (e) acetylacetone/O_2: 40/40, for 15s, (d) acetylacetone/O_2: 40/40, for 30s).

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 구리 박막이 acetylacetone/O_2 혼합가스의 유량 변화와 각 유량에서 노출된 시간에 따른 구리 박막표면의 성분들의 변화를 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 이용하여 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 구리 박막이 acetylacetone/O_2 혼합가스의 노출된 시간에 따른 (a) Cu 2p에 대한 XPS narrow scan, (b) O 1s에 대한 XPS narrow scan, 및 (c) C 1s XPS narrow scan 그래프들이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 Ar 플라즈마를 이용하여 직류-바이어스 (a) 100 V, (b) 150 V, (c) 200 V 및 (d) 300 V 에 따른 SiO_2/Cu 박막의 FESEM 사진이다(표준 식각조건: 200 W source power, 5 mTorr pressure)

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 Ar 플라즈마내에서 기판에 인가되는 직류-바이어스 100 V, 150 V, 200 V 및 300 V 및 Ar 이온 스퍼터링 시간에 따른 Cu 박막의 식각깊이를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 (1) acetylacetone/O_2 혼합가스에 노출되고 (2) Ar 플라즈마내에서 기판에 인가되는 직류-바이어스 전압에서 스퍼터링 되는 공정을 50회 순환하여 얻은 구리 박막의 식각 프로파일에 대한 FESEM 사진이다((a) (i) acetylacetone/O_2: 40/40 sccm, 15s, (ii) 150 dc-bias voltage, 10s, (b) (i) acetylacetone/O_2: 40/40 sccm, 15s, (ii) 150 dc-bias voltage, 15s, (c) (i) acetylacetone/O_2: 40/40 sccm,

15s, (ii) 150 dc-bias voltage, 10s, SiO_2 mask 제거, (d) (i) acetylacetone/O_2: 40/40 sccm, 15s, (ii) 150 dc-bias voltage, 15s, SiO_2 mask 제거).

도 8은 SiO_2/Cu 박막에 대하여 acetylacetone/O_2 노출 및 Ar 스퍼터링 식각의 순환 식각공정에서 Ar 스퍼터링 시간에 따른 싸이클당 구리박막과 SiO_2 하드마스크의 식각속도 및 식각선택도를 나타내는 그래프이다 (순환 식각 조건: acetylacetone/O_2: 40/40, 15s, Ar sputtering: 200 W, 150 V, 5 mTorr).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 본 발명의 일 측면에 따르면, 구리 박막을 플라즈마화 되지 않은 아세틸아세톤/산소 혼합 반응가스에 노출시켜, 구리 박막 상에 구리 화합물층을 형성하는 제1 단계; 및 상기 제1 단계 후, 플라즈마화된 불활성가스 또는 불활성가스 혼합물을 공급하여, 구리 화합물층을 제거하는 제2 단계;를 포함하며, 상기 제1 및 제2의 식각 단계가 1회 이상 순환(cycle)되는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 건식 식각방법을 제공한다.

[0028] 이하, 본 발명을 단계별로 상세하게 설명한다.

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막의 식각방법을 도식화하여 나타낸 도면으로, 이를 참고하여 상세히 설명한다.

[0030] 상기 제1 단계는 구리 박막을 플라즈마화 되지 않은 아세틸아세톤 또는 아세틸아세톤/산소를 포함한 혼합 반응가스에 노출시켜, 구리 박막 상에 구리 수산화물 또는 구리산화물을 포함하는 구리화합물층을 형성하는 단계(도 1a, b)로, 반응가스에 노출되는 구리 박막은 패터닝된 하드마스크에 의해 마스킹될 수 있다.

[0031] 상세하게는 상기 제1 단계 전 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스킹할 수 있고, 이는 하드마스크/구리 박막을 포토레지스트로 포토리소그래피에 의해 패터닝하여 마스킹하는 (a) 단계, 상기 마스킹된 하드마스크를 식각시키는 (b) 단계 및 상기 포토레지스트 마스크를 제거하는 (c) 단계를 포함하여 이루어지며, 상기 일련의 단계에 의해 구리 박막 상에 하드마스크가 패터닝된다.

[0032] 여기서, 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.

[0033] 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.

[0034] 또한, 상기 제1 단계에 있어서, 반응가스는 아세틸아세톤 또는 아세틸아세톤/산소를 포함한 혼합 반응가스로, 플라즈마화 되지 않은 가스 상태로 구리 박막과 반응함에 따라, 형성되는 구리 화합물층의 두께 및 성장 속도를 조절할 수 있고, 종래 플라즈마화된 또는 플라즈마화 되지 않은 할로겐 원소를 포함한 가스 사용에 의한 식각 잔유물, 재증착, 할로겐화물층의 두께 조절의 여려움 및 식각 속도 향상의 어려움 등의 문제를 해결할 수 있다.

[0035] 상기 반응가스는 주로 아세틸아세톤 (acetylacetone: acac)이며, 추가적으로 플루오린이 치환된 hexafluoroacetylacetone (HFAC)이 포함될 수 있다.

[0036] 또한, 상기 반응가스는 산소 가스와 불활성 가스를 더 포함할 수 있으며, 상기 산소 가스는 O_2 및 O_3 중에서 선택되는 어느 하나일 수가 있고, 또한, 상기 불활성가스는 He, Ne, Ar, Kr, Xe, 및 N_2 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0037] 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.

[0038] 따라서 본 발명은, 구리 박막의 식각속도와 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도, 식각경사 및 식각속도를 향상시키기 위하여 아세틸아세톤($CH_3COCH_2COCH_3$)을 첨가하여 (아세틸아세톤 + 산소가스)의 적절한 혼합농도를 가진 혼합가스를 이용하여 구리의 식각이 진행되었다.

[0039] 상기 제1 단계에서 상기 아세틸아세톤($CH_3COCH_2COCH_3$)은 전체 반응가스에 대하여 40 내지 70 vol%의 범위일 때 구리 박막의 식각 품질을 향상시키는 측면에서 바람직하며, 더욱 바람직하게는 50 내지 70 vol% 이다.

[0040] 또한, 상기 제1 단계는 진공도가 1 ~ 10 m Torr이고, 반응가스에 대한 노출 시간이 5 내지 30 초이며, 이는, 상기 진공도가 1 m Torr 미만인 경우에는 체임버의 공정압력이 불안정하고, 10m Torr를 초과한 경우에는 공정압력이 다소 높아서 구리화합물층의 두께 조절이 어려우며, 노출 시간이 5 초 미만인 경우에는 너무 얇은 구리화합물층이 생성될 수가 있고, 30초를 초과한 경우에는 너무 두꺼운 구리화합물층이 생성될 수 있기 때문이다.

[0041] 또한, 구리 박막이 증착된 기판 온도가 0 내지 20 ℃에서 실시되는 것이 바람직하다. 구리 박막이 증착된 기판의 온도가 0 ℃ 미만인 경우는 특별히 cryogenic 장치를 설치해야 하고 부속품들도 저온에 견딜 수 있는 재료를 사용하여 장치를 제작해야 하며, 30 ℃를 초과한 경우에는 기판이 온도를 유지하거나 가열하기 위하여 heating 조절장치가 필요하고 또한 부속품들도 고온에 견디는 재질들을 사용해야 하기 때문에, 바람직하게는 구리 박막에 증착된 기판 온도는 5 내지 25℃로 한다.

[0042] 또한, 바람직하게는 상기 제1 단계 후 퍼지를 실시한다.

[0043] 상기 제 2 단계는 상기 제1 단계 후, 플라즈마화된 불활성가스 또는 불활성가스 혼합물을 공급하여, 구리 화합물층을 제거하는 단계로, 상세하게는 불활성가스 또는 불활성가스 혼합물을 플라즈마화하여 상기 구리 화합물들을 포함한 구리 박막과 반응(도 1b)시킴으로써, 불활성가스 또는 불활성가스 혼합물의 이온 스퍼터링에 의해 구리 화합물들을 제거(도 1c,d)한다.

[0044] 상기 불활성가스 또는 불활성가스 혼합물은 He, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2 및 이들의 혼합물 중 선택되는 어느 하나로, 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 1종 이상의 방법으로 실시될 수 있으며, 바람직하게는 유도결합플라즈마 반응성 이온식각법에 의해 실시된다.

[0045] 상기 제2 단계에서 있어서, 구리 화합물층 증착된 기판의 온도는 0 내지 25℃, 바람직하게는 5 내지 20℃로 비교적 낮은 온도로 유지됨에 따라, 식각 시 구리 박막이 로딩된 기판을 가열하는 공정이 불필요하고, 기판 상에 증착되거나 패턴/식각되어 있는 물질들의 확산이 유발되지 않아, 소자의 물성 저하 없이 고유 특성을 유지할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 제 2 단계는 진공도 1 ~ 10 m Torr에서 100 내지 300 W ICP rf 전력으로, 100 내지 300V의 기판에 인가되는 직류 바이어스 전압에 의해 실시된다.

[0047] 이는, 상기 진공도가 1 m Torr 미만인 경우에는 체임버의 공정압력이 불안정하고, 10m Torr를 초과한 경우 공정압력이 다소 높아서 구리화합물층의 제거가 완전하지 않을 수가 있으며, ICP rf 전력이 100W 미만인 경우에는 플라즈마의 밀도가 감소하여 적절한 (아르곤) 스퍼터링 식각이 되지 않을 수 있고, 300 W를 초과하는 경우에는 플라즈마 밀도가 증가하여 (아르곤) 스퍼터링 식각에 의하여 구리화합물층을 제거한 후에 그 아래에 남아있는 구리 박막도 스퍼터링 식각하여, 구리화합물층 외에 구리층까지 과도하게 식각됨으로써 구리의 재증착을 발생시킬 수 있기 때문이다.

[0048] 또한, 상기 기판에 인가되는 직류바이어스 전압이 100 V 미만의 경우, 구리화합물층의 식각이 제대로 이루어지지 않으며, 300 V 이상에서는 구리 화합물층과 함께 구리 박막 또한 식각된다. 이에, 상기 직류바이어스 전압은 150 내지 250 V인 것이 바람직하다.

[0049] 또한, 상기 스퍼터링 식각은 15초 미만으로 실시되는 것이 바람직하다. 이는 15초를 초과할 경우, 구리 화합물층 외에 구리 박막까지 식각되거나 또는 재증착이 발생될 수 있기 때문이다.

[0050] 또한, 바람직하게는 상기 제2 단계 후, 퍼지 단계를 더 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 구리 박막 식각은, 상기 제1 및 제2의 식각 단계가 2회 이상 순환(cycle)되어 이루어지며, 식각 속도는 0.5 ~ 3 ㎚/cycle이다.

[0052] 상기 구리 박막의 식각 속도는 바람직하게는 1.5 ~ 2.5 ㎚/cycle로, 상기 제1 및 제2의 일련의 단계는 바람직하게는 50회 이상, 더욱 바람직하게는 100회 이상 반복 실시될 수 있다.

[0053] 한편, 본 발명에 있어서, 식각선택도는 하드마스크의 식각속도에 대한 구리박막의 식각속도를 의미하며, 하기 식 1과 같이 계산될 수 있다.

[0054] (식각선택도)=(구리박막의 식각속도)/(하드마스크의 식각속도) (식 1)

[0055] 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.

[0056] **<실시예>**

[0057] **구리 박막 샘플 제조**

[0058] Ti가 증착된 Si 웨이퍼상에 150㎚ 두께를 갖는 구리를 실온에서 DC magnetron sputtering에 의하여 구리 박막을 제조한 후, 상기 구리 박막에 하드 마스크로서 300㎚의 SiO_2 막을 plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)를 사용하여 증착시키고, 상기 샘플 상에 80 및 250㎚의 라인의 어레이(array)로 구성되는 각각의 패턴을 종래 포토레지스트를 사용한 포토리소그래피(photolithography)에 의해 형성하였다.

[0059] 이 후, 상기 SiO_2 하드 마스크를 C_2F_6/Ar 가스로 식각하고, 상기 식각 후에는 포토레지스트를 습식 스트리핑(wet stripping)을 사용하여 제거하였다.

[0060] **플라즈마**

[0061] 하기 실시예에서 사용된 모든 플라즈마 반응은 유도결합 플라즈마 반응성 이온 에칭(inductively coupled plasma reactive ion etching, ICPRIE, Nano Technique Planet(한국)) 장비를 사용하였으며, 상기 ICPRIE는 메인 챔버와 로드 락 챔버로 구성되며, 메인 ICP는 13.56MHz rf 전력에 의해 생성되고, 기판에 대한 직류-바이어스 전압(dc-bias voltage)은 웨이퍼 플라튼(wafer platen)에 다른 12.56MHz rf 전력을 인가함으로써 유도되었다. 또한, 기판의 온도를 10 내지 15℃로 유지하기 위하여, Helium-backside 냉각시스템을 사용하였다.

[0062] **구리 박막 식각**

[0063] **(1) 아세틸아세톤 가스 사용**

[0064] 상기 구리 박막 샘플을 아세틸아세톤 가스(40 sccm)에 노출시켜 구리 박막 상에 구리화합물층을 생성한 후, 15초 간 퍼지(purge)하였다. 이후, 상기 구리화합물층을 Ar 플라즈마(ICP rf power 200W, Ar 가스 30 sccm)에서 Ar 이온 스퍼터링으로 제거한 후, 15초간 퍼지하였다.

[0065] 단, 상기 전 과정에서 있어서 압력은 5 m Torr이고, 상기 노출 시간 및 Ar 이온 스퍼터링 시간은 하기 실시 조건에 따라 3 내지 60초로 각각 변경하였다. 또한, 상기 Ar 이온 스퍼터링에 있어서 기판에 인가되는 직류 바이어스 전압(dc-bias)을 하기 실시 조건에 따라 100 내지 300V로 변경하였다.

[0066] **(2) 아세틸아세톤/산소 혼합가스 사용**

[0067] 상기 구리 박막 샘플을 아세틸아세톤 가스와 산소(40/20, 40/40 sccm)에 노출시켜 구리 박막 상에 구리화합물층을 생성한 후, 15초 간 퍼지(purge)하였다. 이후, 상기 구리화합물층을 Ar 플라즈마(ICP rf power 200W, Ar 가스 30 sccm)에서 Ar 이온 스퍼터링으로 제거한 후, 15초간 퍼지하였다.

[0068] 단, 상기 전 과정에서 있어서 압력은 5 m Torr이고, 상기 노출 시간 및 Ar 이온 스퍼터링 시간은 하기 실시 조건에 따라 3 내지 60초로 각각 변경하였다. 또한, 상기 Ar 이온 스퍼터링에 있어서 기판에 인가되는 직류 바이어스 전압(dc-bias)을 하기 실시 조건에 따라 100 내지 300V로 변경하였다.

[0069] **<분석>**

[0070] **1. 구리 박막 건식 식각 공정 중 구리화합물층 형성 단계**

[0071] **1-1. (아세틸아세톤 가스 및 아세틸아세톤/산소 혼합가스) 유량 및 노출 시간에 따른 구리박막 표면의 변화**

[0072] 도 2는 상기 구리 박막 식각에 있어서, 구리 박막을 아세틸아세톤 가스 및 아세틸아세톤/산소 혼합가스에 노출시킨 시간(15 내지 30초)에 따른 구리박막의 표면을 전계방사형주사현미경(Field emission scanning electron microscopy, FESEM)으로 관찰한 결과이다.

[0073] 도 2를 참고하면, 아세틸아세톤 가스를 사용하여 구리박막에 노출시킨 경우에는 15초 및 30초간 노출시켜도 구리박막 표면의 변화가 관찰되지 않는다. 반면에 아세틸아세톤/산소의 혼합가스를 노출시킨 경우에는 두 가스의 유량이 40/20 sccm일 때는 15초와 30초간 노출시키면 구리박막 표면에 미세한 변화가 관찰되나 명확하지는 않다. 그러나 두 가스의 유량을 40/40 sccm으로 변화하여 15초 및 30초간 구리 박막에 노출시킬 경우에는 박막의 변화가 확실히 관찰된다.

[0074] 도 3은 도 2에서 관찰한 결과들을 정량적으로 확인하기 위하여 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 이용하여 구리표면의 주요 성분들을 측정하여 각각의 유량에서 노출시간에 따른 주요 성분들의 at% 변화량을 그린 그래프이다. 각각의 유량이 40/20과 40/40 sccm에서 노출시간이 증가함에 따라서 주요 성분인 Cu, C 및 O 중에서 C와 O의 at% 양은 점진적으로 증가하고 Cu의 at% 양은 감소하는 경향을 보였다. 이것은 노출시간이 증가함에 따라서 구리와 아세틸아세톤/산소의 혼합가스가 표면반응을 일으켜서 구리산화물을 포함한 구리화합물의 생성이 증가하였으며 또한 C를 포함한 유기물질의 생성 또한 증가하였음을 의미한다. 그 결과 순수 구리박막의 양은 다소 감소하는 경향을 보였다. 40/40의 유량에서 C과 O의 at%가 증가하여 구리박막과의 표면반응이 보다 활발히 일어났다는 것을 의미한다.

[0075] **1-2. (아세틸아세톤/산소 가스) XPS 통한 노출 시간에 따른 구리화합물 층 생성확인**

[0076] 도 4는 상기 구리 박막 식각에 있어서, 구리 박막을 아세틸아세톤/산소 혼합가스에 유량을 40/20 sccm 과 40/40 sccm으로 변화하여 15초로 각각 노출시켜 X선 광전자 분광법(XPS, Thermo Scientific K-alpha)으로 분석한 그래프로, 혼합가스의 성분비에 따른 구리 화합물들을 확인할 수 있다.

[0077] 도 4(a)는 Cu 2p의 XPS narrow scan을 나타낸 것으로서, 식각전 구리시료는 표면이 약하게 산화되어 구리산화막으로 형성되어 있음을 알 수 있다. 이에 아세틸아세톤/산소의 혼합가스가 40/20 sccm으로 15초간 노출되었을 때, 구리박막에는 구리 산화물(Cu_2O, CuO)들이 생성됨을 알 수 있다. 이에 혼합가스의 유량이 40/40 sccm으로 산소의 양을 증가시켜주었을 경우에는 특히 Cu_2O의 생성이 증가한 것이 관찰되었다. XPS 표면분석을 통하여 구리박막의 표면이 아세틸아세톤/산소의 혼합가스에 의하여 구리산화물들이 생성되어 변화되어있는 것이 확인되었다.

[0078] 도 4(b)는 O 1s의 XPS narrow scan을 나타낸 것으로서, 아세틸아세톤/산소의 혼합가스의 유량비가 40/20 sccm에서 40/40 sccm으로 변화함에 따라서 구리 박막의 화합물들의 변화가 관찰되었다. 40/40 sccm의 혼합가스에서 산소가 다소 증가한 결과로서, 구리박막 표면에서 $Cu(OH)_2$ 물질의 증가가 관찰되었다. 이는 식각과정동안 발생하는 구리생성물이 될 가능성이 매우 높다.

[0079] 도 4(c)는 C 1s의 XPS narrow scan을 나타낸 것으로서, 아세틸아세톤/산소 혼합가스의 유량에 관계없이 C, H, O를 포함하는 유기물질들이 형성되는 것이 관찰된다. 이는 식각동안 구리의 측벽에 passivation층을 형성하여 구리의 이방성 식각에 기여할 수 있다.

[0080] 상기 EDS 및 XPS 분석결과들로부터, 구리 박막은 아세틸아세톤/산소 혼합가스에 노출되는 단계에서 산화구리 및 수산화구리(Cu_2O, $Cu(OH)_2$)들이 형성되고 구리측벽에 유기물의 passivation층이 형성됨을 알 수 있다. 특히 혼합가스의 노출시간은 약 15초이후에는 구리화합물층들이 포화됨을 알 수 있다.

[0081] **2. 구리 박막 건식 식각 공정 중 구리화합물 제거 단계**

[0082] **2-1. 구리화합물 제거를 위한, Ar 이온 스퍼터링 직류 바이어스(dc-bias) 전압 측정**

[0083] (1) Cu 박막(Cu pristin thin films)

[0084] 도 5는 Ar 스퍼터링에 의한 구리 박막의 스퍼터링 에칭 가능성을 알아보기 위하여, Ar 플라즈마(ICP rf power 200W)에서 기판에 인가되는 직류 바이어스 전압을 100, 150, 200 및 300V로 달리하여 3내지 18초 동안 Ar 이온 스퍼터링으로 Cu 막을 식각하여, 직류 바이어스 전압의 함수로서 그리고 각 직류 바이어스 전압에서 Ar 이온 스퍼터링 시간에 따른 구리 박막의 식각 깊이를 나타낸 그래프이다.

[0085] 이를 참고하면, 기판에 인가되는 직류 바이어스 전압이 100V인 경우, Ar 이온의 스퍼터링 에너지가 구리 박막을 에칭하기에 약하여 싸이클당 18초동안 식각하여 20 싸이클 식각후에도 약 6A 정도 식각되었고, 직류 바이어스 전압이 150V인 경우에는 싸이클당 10초동안 식각하여 20 싸이클 식각한 후에는 약 12A 정도가 식각되었다. 직류 바이어스 전압이 200V인 경우, 싸이클당 6초동안 식각하여 20싸 이클당 식각한 후에는 약 30A 정도가 식각되었으며, 직류 바이어스 전압이 300V인 경우, 싸이클당 6초동안 식각하여 20 싸이클당 식각한 후에는 약 50A 정도가 식각되었다. 따라서 100V의 직류 바이어스 전압은 너무 약하여 구리화합물을 효과적으로 제거할 수 있을지 의문이 드는 상태이며, 반대로 200V 및 300V의 직류 바이어스 전압에서는 구리화합물 제거한 후에도 하부의 구리박막들이 Ar 스퍼터링 식각으로 제거되어 오히려 2 단계 식각후에 구리의 재증착이 발생할 수 있는 상황이다.

[0086] (2) 아세틸아세톤/산소 혼합가스 노출로 형성된 구리화합물의 제거

[0087] 도 6는 기판에 인가되는 직류-바이어스 전압(100, 150, 200 및 300V) 및 Ar 플라즈마에 의한 Ar 이온 스퍼터링 시간(3 내지 18초)에 따른 구리박막들의 식각 프로파일을 보여준다. 100 V dc-bias에서 6초, 12초, 18초, 150 V dc-bias에서 5초, 10초, 200 V dc-bias에서 3초, 6초, 그리고 300 V dc-bias에서 3초, 6초에서 식각된 구리의 식각깊이들을 나타낸다.

[0088] 직류 바이어스 전압 100V의 경우에는 싸이클당 18초 동안 식각하여 20 싸이클 식각후에도 예상한대로 구리 박막의 식각은 물론 구리 측면에 재증착이 관찰되지 않는다. 이 경우에는 구리화합물의 제거능력이 없을 것으로 판단된다. 150V의 경우에는 구리박막의 표면이 미세하게 식각된 것으로 관찰되나 구리측벽에 확실한 재증착도 관찰되지 않는다. 직류-바이어스 전압이 200V인 경우에는 구리박막의 식각과 측면의 재증착이 관찰되며 300V인 경우에는 식각하드마스크에 식각손상이 발생하여 구리화합물 제거에는 적용하기가 어렵다. 따라서 구리박막의 스퍼터링 식각속도, 구리 측벽에 재증착여부, 하드마스크의 손상여부등을 고려할 때, 구리산화물 제거를 위한 Ar 스퍼터링의 직류-바이어스 전압은 150V가 가장 적절한 것으로 판단된다.

[0089] **3. 구리 박막 순환 식각(Cyclic etching of Cu thin films)**

[0090] **(1) 구리박막에 대한 아세틸아세톤/산소 혼합가스의 노출**

[0091] 아세틸아세톤/산소 혼합가스의 유량을 40/40 sccm으로 고정하고 구리박막에 대한 노출시간을 15초로 고정하여 구리박막 표면에 구리화합물의 생성을 유도한다.

[0092] **(2) 생성된 구리화합물의 제거**

[0093] 혼합가스의 노출에 의하여 생성된 구리화합물을 효과적으로 제거하기 이하여 Ar 플라즈마내의 Ar 양이온에 대한 직류-바이어스 전압을 150V로 고정하여 10초 및 15초 동안 스퍼터링 식각을 실시하였다.

[0094] **(3) FESEM**

[0095] 도 7(a)는 아세틸아세톤/산소 혼합가스의 유량이 40/40 sccm이고 구리박막에 대한 노출시간은 15초로 고정하여 Ar 스퍼터링시의 직류-바이어스 전압은 150V에서 10초동안 스퍼터링 식각하는 것을 50 싸이클 순환하여 식각이 완성되었다. SiO_2 하드마스크와 구리의 경계면이 명확함. 도 7(b) 아세틸아세톤/산소의 혼합가스 유량과 노출시간은 동일하며 Ar 스퍼터링 식각시에 직류-바이어스 전압도 동일하며 15초동안 스퍼터링 식각하는 것을 50 싸이클 순환하여 식각이 완성되었다.

[0096] 도 7(c)는 상기 구리 박막 순환 식각에 있어서, 도 7(a)에 나타난 식각결과에서 산화물 에칭 용액(buffered oxide etch, BOE)으로 SiO_2 하드 마스크를 제거한 구리 박막의 FESEM 사진이다. 도 7(d)는 도 7(b)에 나타난 식각결과에서 산화물 에칭 용액으로 SiO_2 하드마스크를 제거한 후에 구리 박막의 FESEM이다.

[0097] 이를 참고하면, 도 7(c)에서 볼 수 있듯이, 250 nm 폭과 150 nm의 두께를 갖는 구리는 재증착 또는 구리 박막 측벽에 따라 생성되는 에칭 잔류물 없이 식각되었음을 확인할 수 있다. 도 7(d)에서는 Ar 이온의 스퍼터링시 식각시간을 15초로 했을 경우로서 구리박막의 재증착이 발생하여 구리박막 측벽에 잔류됨을 알 수 있다.

[0098] **(4) 순환 식각에 의한 구리 박막 및 하드마스크 식각 속도 및 식각선택도**

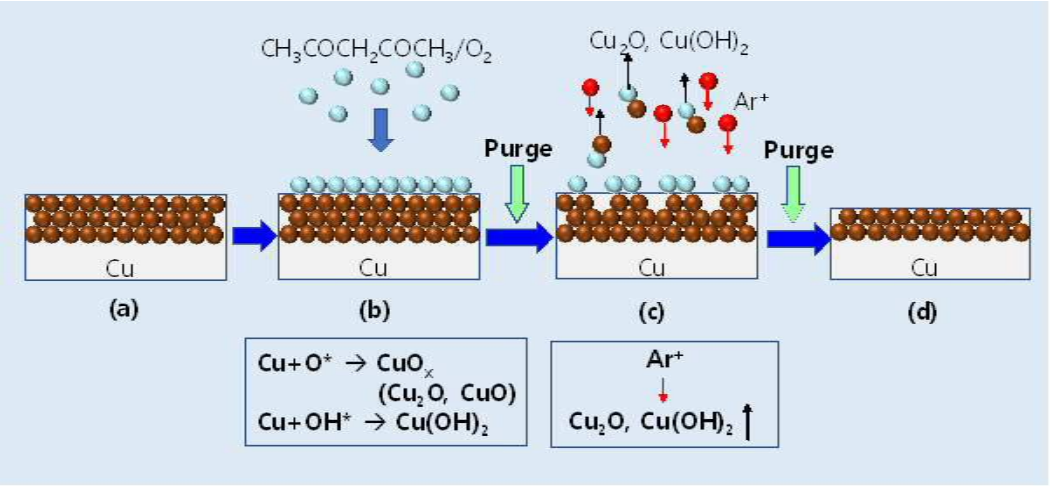
[0099] 도 8은 SiO_2/Cu 박막에 대하여 acetylacetone/O_2 노출 및 Ar 스퍼터링 식각의 순환 식각공정에서 Ar 스퍼터링 시간에 따른 싸이클당 구리박막과 SiO_2 하드마스크의 식각속도 및 식각선택도를 나타내는 그래프이다. 순환 식각 조건: acetylacetone/O_2: 40/40, 15s, Ar sputtering: 200 W, 150 V, 5 mTorr.

[0100] 순환식각에서 2 단계인 Ar 이온의 스퍼터링 식각시간에 따라서 구리 박막 및 SiO2 식각 속도는 점진적으로 증가하는 것이 관찰된다. 구리 박막의 순환 식각속도는 0.5-3 nm/cycle 이었다. 그러나 순환 식각에 의하여 확보되는 구리박막의 식각 프로파일들과 비교 분석하여 최적의 2단계 식각조건들을 설정해야 한다.

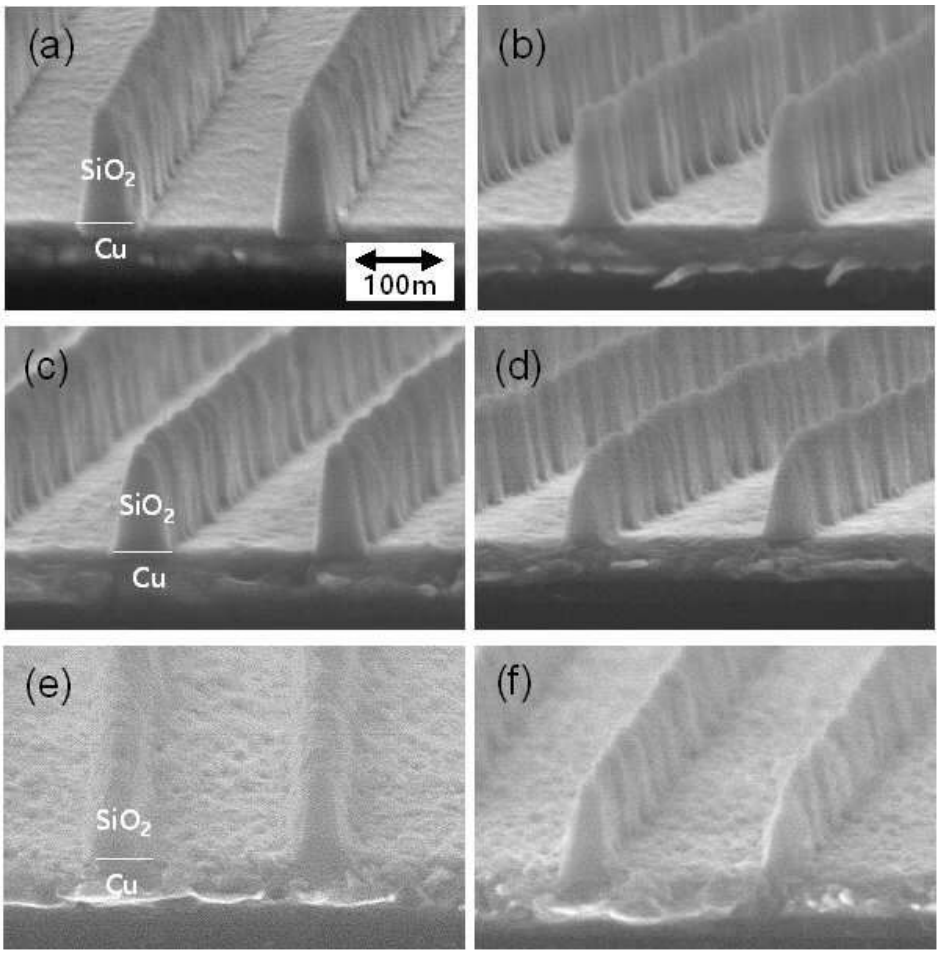
[0101] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허법위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

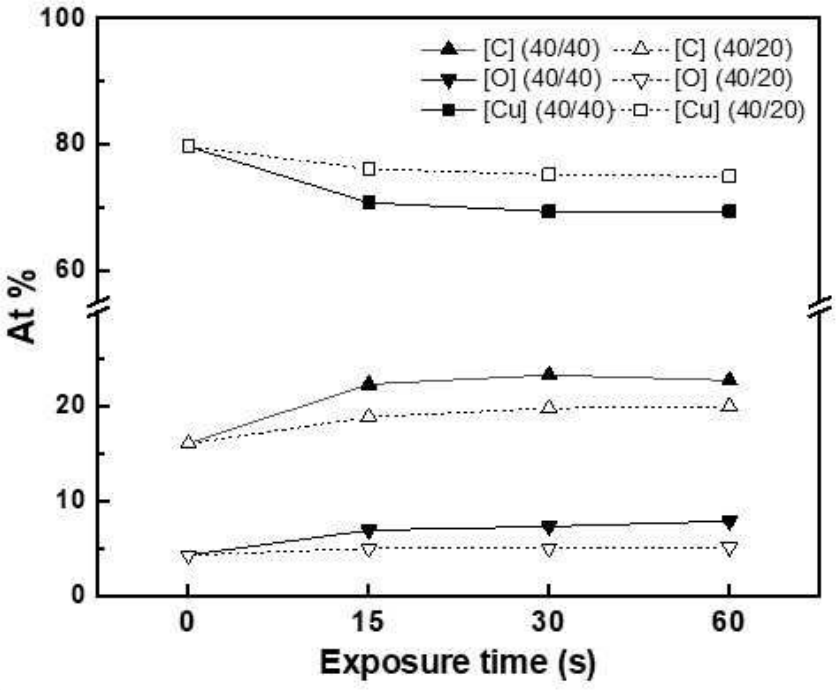
도면1



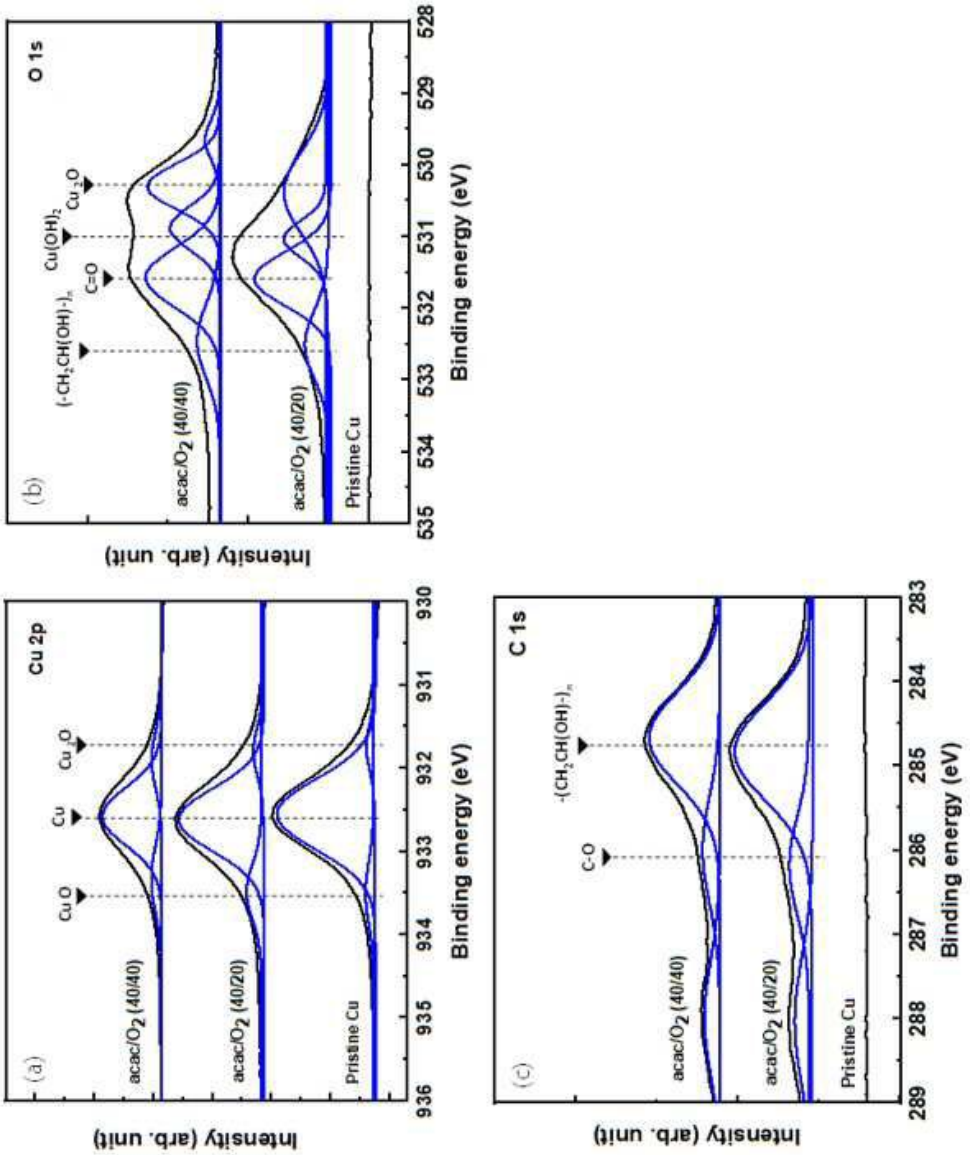
도면2


(a)
SiO2
Cu
100m
(b)
(c)
SiO2
Cu
(d)
(e)
SiO2
Cu
(f)

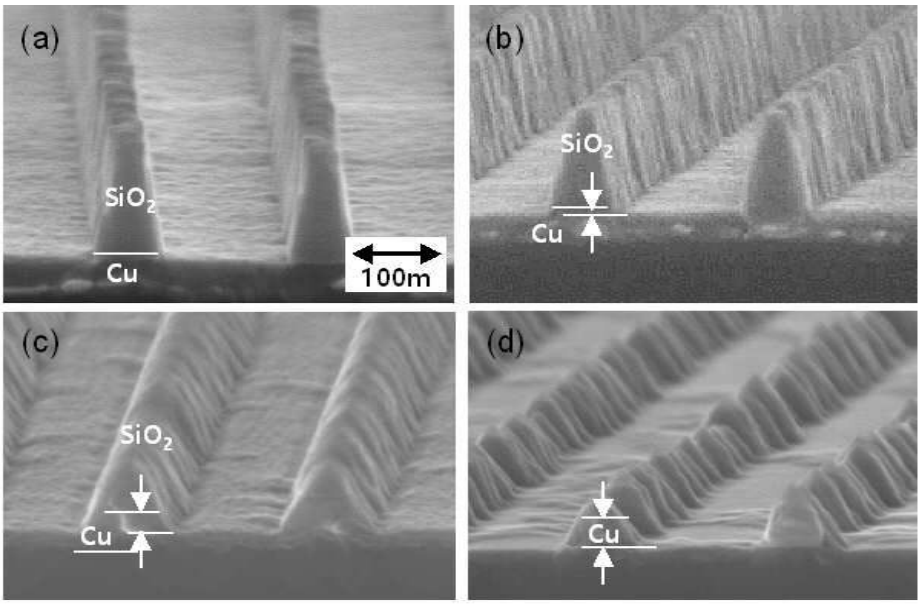
도면3


[C] (40/40)
[C] (40/20)
[O] (40/40)
[O] (40/20)
[Cu] (40/40)
[Cu] (40/20)
At %
100
80
60
20
10
0
0
15
30
60
Exposure time (s)

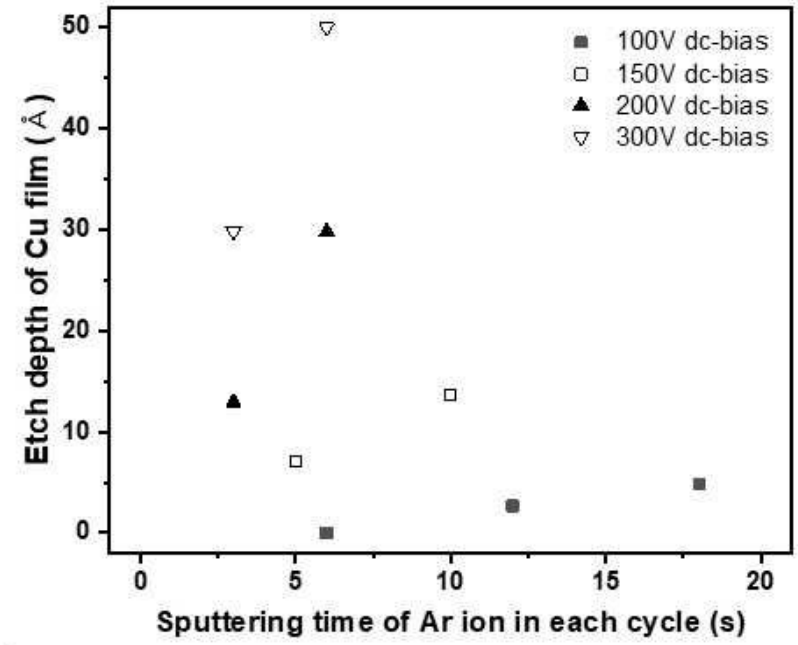
도면4


(a)
Cu 2p
Cu 2p3/2
Cu
Cu2O
acac/O2 (40/40)
acac/O2 (40/20)
Pristine Cu
Intensity (arb. unit)
Binding energy (eV)
936
935
934
933
932
931
930
(b)
O 1s
(-CH2CH(OH)-)n
C=O
Cu(OH)2
Cu2O
acac/O2 (40/40)
acac/O2 (40/20)
Pristine Cu
Intensity (arb. unit)
Binding energy (eV)
535
534
533
532
531
530
529
528
(c)
C 1s
-(CH2CH(OH)-)n
C-O
acac/O2 (40/40)
acac/O2 (40/20)
Pristine Cu
Intensity (arb. unit)
Binding energy (eV)
289
288
287
286
285
284
283

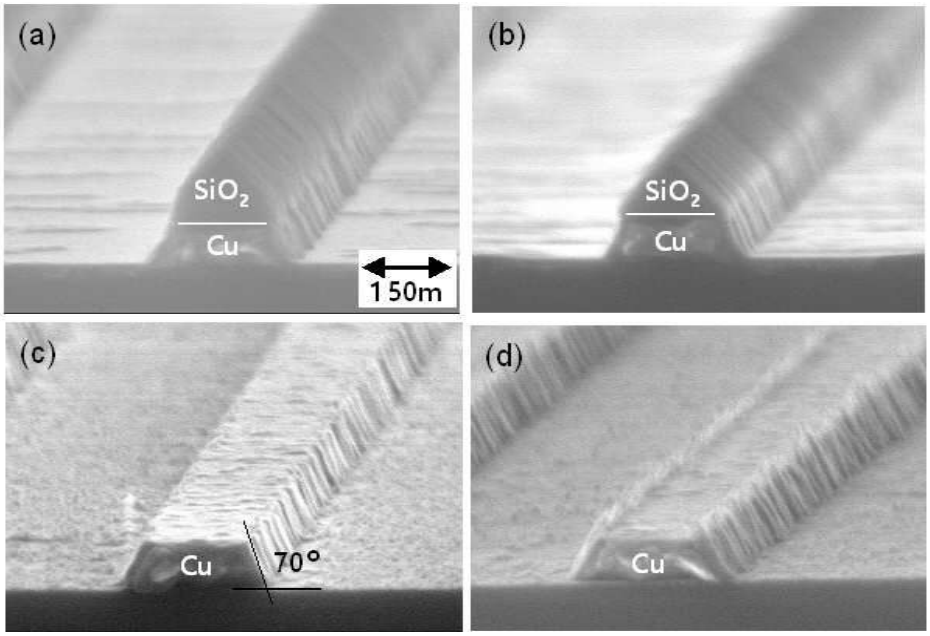
도면5


(a)
SiO2
Cu
100m
(b)
SiO2
Cu
(c)
SiO2
Cu
(d)
Cu

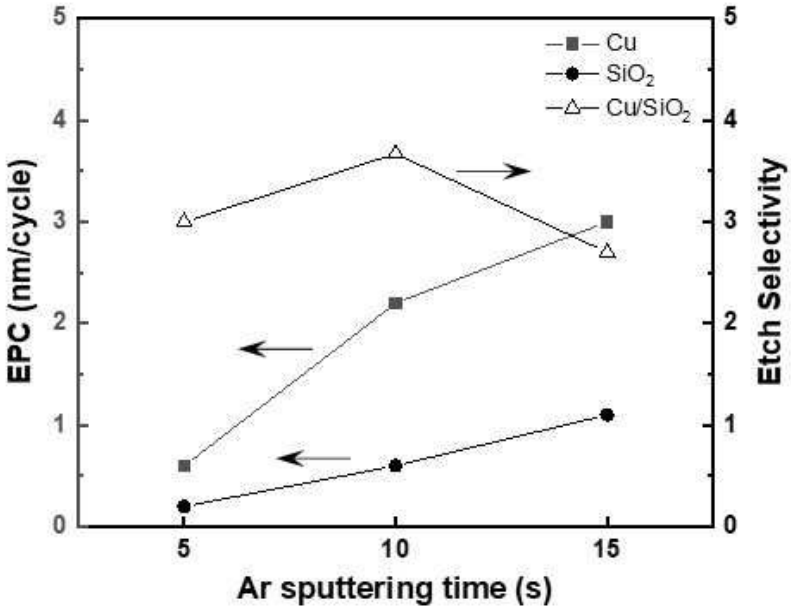
도면6


100V dc-bias
150V dc-bias
200V dc-bias
300V dc-bias
Etch depth of Cu film (Å)
Sputtering time of Ar ion in each cycle (s)
0
10
20
30
40
50
0
5
10
15
20

도면7


(a)
SiO2
Cu
150m
(b)
SiO2
Cu
(c)
Cu
70°
(d)
Cu

도면8


Cu
SiO2
Cu/SiO2
EPC (nm/cycle)
Etch Selectivity
Ar sputtering time (s)
0
1
2
3
4
5
10
15