(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월12일
(11) 등록번호 10-1394651
(24) 등록일자 2014년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3065 (2006.01) *G11C 11/15* (2006.01)
H01L 21/8247 (2006.01) *H01L 27/115* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0041610
(22) 출원일자 2013년04월16일
심사청구일자 2013년04월16일
(56) 선행기술조사문헌
US20120276657 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
정지원
서울 마포구 마포대로7길 22, 303동 1202호 (공덕동, 삼성래미안공덕3차아파트)
이일훈
경기 부천시 소사구 성주로225번길 5, (심곡본동)
(74) 대리인
이원희

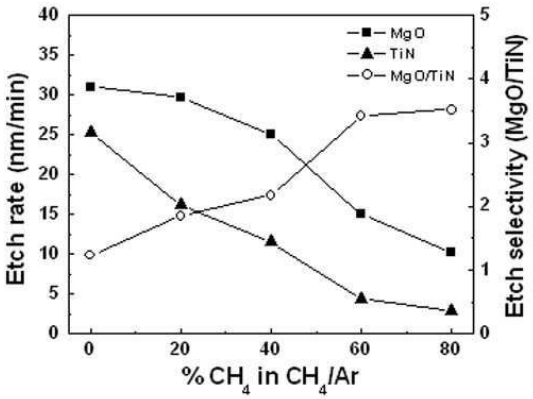
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 박귀만

(54) 발명의 명칭 **MgO 박막의 건식 식각 방법**

(57) 요 약

본 발명은 MgO 박막의 건식 식각 방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명에 따른 알칸계 가스 30 - 70 부피% 및 잔여부피의 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 식각 가스로 준비하는 단계(단계 1); 및 상기 식각 가스를 플라즈마화 시킨 후, 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 패터닝된 하드 마스크를 식각 마스크로 하여 산화마그네슘(MgO) 박막을 식각하는 단계(단계 2);를 포함하는 MgO 박막의 건식 식각 방법은 종래 염소계 가스 및 브로민계 가스들을 포함하는 할로겐 족 가스를 사용하는 건식 식각에 비해 비부식가스이고 비독성가스인 알칸계 혼합가스를 식각 가스로 사용하여 재증착이 없이 우수한 이방성 식각 프로파일을 보이는 등 우수한 식각 특성을 나타내며, 이로 인해 자기터널접합 구조를 사용하는 고밀도 자성메모리 소자 제조를 포함하여 MgO 박막이 이용되는 모든 소자 및 기기들의 제조에 적용할 수 있으며, 특히 미세 패턴의 형성에 효과적이다.

대 표 도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 45286-1

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기본연구

연구과제명 차세대 비휘발성 자기메모리 개발을 위한 나노미터 크기의 자성박막 및 자기터널접합의 고밀도 플라즈마 식각공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

알칸계 가스 40 - 60 부피% 및 잔여부피의 불활성 가스로 이루어지는 혼합가스를 식각 가스로 준비하는 단계(단계 1); 및

상기 식각 가스를 플라즈마화 시킨 후, 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 패터닝된 하드 마스크를 식각 마스크로 하여 산화마그네슘(MgO) 박막을 식각하는 단계(단계 2); 를 포함하는 MgO 박막의 건식 식각 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 1의 상기 알칸계 가스는 60 부피%인 것을 특징으로 하는 MgO 박막의 건식 식각 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 1의 상기 알칸계 가스는 탄소수 1 - 4의 직쇄 또는 측쇄의 알칸계 가스인 것을 특징으로 하는 MgO 박막의 건식 식각 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 1의 상기 알칸계 가스는 CH_4, C_2H_6 또는 C_3H_8인 것을 특징으로 하는 MgO 박막의 건식 식각 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 1의 상기 불활성 가스는 Ar, He, Ne 및 N2 가스로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 MgO 박막의 건식 식각 방법

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 2의 상기 식각가스의 플라즈마화는 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법, 자기 증각 반응성 이온 식각법 및 반응성 이온 식각법 중 어느 하나의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 MgO 박막의 건식 식각 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 2의 상기 하드마스크는 질화티타늄(TiN), 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 MgO 박막의 건식 식각 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 2의 상기 식각은 800 - 1500 W의 코일 고주파 전력, 300 - 500 V의 dc-바이어스 전압 및

1 - 10 mTorr 범위의 가스 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 MgO 박막의 건식 식각 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 단계 2의 상기 패터닝된 하드마스크는,

하드 마스크 상부에 포토레지스트를 적층하는 단계(단계 A)

상기 포토레지스트를 리소그래피 공정에 의해 패터닝하는 단계(단계 B)

상기 패터닝된 포토레지스트를 식각 마스크로 하여 하드 마스크를 식각하는 단계(단계 C); 및

상기 포토레지스트를 포토레지스트 스트리퍼(photoresist stripper)를 이용하여 제거하는 단계(단계 D);

를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 MgO 박막의 건식 식각 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 구조 내에서 터널장벽 층(tunnel barrier layer)과 디스플레이 소자에 주로 사용되는 MgO 박막에 대한 건식 식각 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 알칸계 가스와 불활성 가스로 이루어지는 혼합 가스를 식각 가스로 사용하고, 상기 식각가스를 플라즈마화 시킨 후 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 패터닝된 하드 마스크를 식각 마스크로 하여 MgO 박막을 식각하는 단계를 포함하는 MgO 박막의 건식 식각 방법에 대한 것이다.

[0002] 따라서, 본 발명은 MgO 박막의 식각에 있어서, 재증착이 없이 우수한 이방성 식각 프로파일을 얻기 위해 알칸계 가스를 사용하여 MgO 박막을 건식 식각하는 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

배 경 기 술

[0003] 디지털 기기 산업의 빠른 발전과 그에 따른 메모리 소자의 수요가 늘어남에 따라 비휘발성 메모리 소자의 개발과 상업화가 시급해 지고 있다. 비휘발성 메모리 소자로는 현재 널리 쓰이고 있는 플래시 메모리 소자 이외에도 강유전체 메모리 소자, 자성 메모리 소자 및 상변화 메모리 소자가 차세대의 비휘발성 메모리소자로서 주목 받고 있다.

[0004] 특히, 자성 메모리(Magnetic Random Access Memory; MRAM) 소자는 고속 기입 및 고속 읽기 동작이 가능하고, 고집적화가 가능하며, 재기입의 제한이 없고, 저전력 소모에 적합한 소자로 플래시 메모리 소자가 가지고 있는 단점인 느린 접근속도, 사용횟수의 제한(10^5 - 10^6 회) 및 작동 시 고전압이 필요하다는 문제점 등을 해결할 수 있는 새로운 메모리 소자로서 많이 연구 개발되고 있다.

[0005] 자성 메모리 소자는 개인용 컴퓨터, 대형 컴퓨터, 스마트카드, 휴대용 컴퓨터, 이동통신 단말기, 전화기, 텔레비전 등의 메모리 소자로 사용이 가능하며, 다른 비휘발성 메모리 소자들에 비하여 방사선에 대한 저항력이 있어 우주 산업에의 응용이 가능하여 현재 가장 주목 받고 있는 비휘발성 메모리 소자이다.

[0006] 통상적으로, 자성 메모리 소자는 데이터 저장 요소로서 자기터널접합 구조를 채택하고 있다. 고정층(fixed layer)과 자유층(freely switchable layer) 사이에 절연층(insulating layer)이 삽입된 자기터널접합 구조는 코발트 계(cobalt; Co)와 철(iron; Fe)을 사용한 Co-Fe-B 합금인 자성 박막, 백금(platinum; Pt)과 망간 계(manganese; Mn)를 사용한 Pt-Mn 합금, 탄탈 계(tantalum; Ta)와 루테늄 계(ruthenium; Ru)인 금속 박막, 그리고 산화알루미늄(Aluminium oxide; Al_2O_3)이나 산화마그네슘(magnesia; MgO) 박막이 터널장벽 층(tunnel

barrier layer)으로서 이루어져 있다.

[0007] MgO 박막은 낮은 깁스 에너지(Gibbs energy)와 낮은 유전 상수(dielectric constant)를 가진다. 또한 높은 터널링 자기저항 효과(tunneling magnetoresistance)를 가지기 때문에, Al_2O_3 박막을 대체하여 자성 메모리 소자의 자기터널접합 내에서 터널장벽 층(tunnel barrier layer)으로 주로 사용 되고 있다. 이외에도 MgO 박막은 적절한 전기적 절연, 화학적 강도, 광학적 투과도, 열 전도도, 및 이차 전자 방출에 있어서의 높은 효율을 가지기 때문에 alternative current plasma display panels (ac-PDP) 의 방전 전극(discharge electrodes)으로 사용되는 등 많은 반도체 소자에 그 특성이 활용되고 있다.

[0008] 현재 자성 메모리 소자의 응용을 위하여 개발이 선행되어야 할 핵심 공정 중의 하나는 식각이다. 특히, 자성 메모리 소자의 고집적화를 위하여 자기터널접합 구조의 식각 공정은 증착 이상으로 중요한 핵심 공정이며, 여러가지 물질로 이루어진 자기터널접합 구조를 효율적으로 식각하기 위해서는 각각의 단위 박막의 식각 특성연구 또한 선행되고 개발되어야 한다.

[0009] 이전 연구에서 BCl_3/Ar, Cl_2/Ar, CF_4/Ar, SF_6/Ar, CH_4/H_2/Ar 등의 식각가스를 사용하여 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 적용하여 MgO 박막이 식각되었으나 좋은 특성을 보여주지는 못하였다.

[0010] 또한, 최근에 CH_3OH 가스가 MgO 박막의 식각에 도입되었으나 프로파일을 제시하지 못하였고, HBr/Ar 조합을 식각 가스로 사용한 연구에서는 비교적 좋은 식각 프로파일을 보여주었다(비특허문헌 1 및 비특허문헌 2 참조).

[0011] 예를 들어, 비특허문헌 3은 SF_6/Ar, Cl_2/Ar, CH_4/H_2/Ar 식각 가스를 이용한 MgO 박막의 건식 식각 방법을 개시하고 있다. 구체적으로, 비특허문헌 3은 식각 속도의 측면에서 Cl_2/Ar이 CH_4/H_2/Ar보다 우수하고, Cl_2/Ar 가스가 GaN에 대한 식각 선택도가 우수함을 개시하고 있으나, 식각 가스와 이방성의 식각 프로파일의 관계에 대해서는 구체적으로 개시하고 있지 않다.

[0012] 또한, 비특허문헌 3은 MgO 박막의 식각 마스크로 포토레지스를 사용하고 있는데, 이 경우 포토레지스트 마스크의 식각 속도에 비하여 MgO 박막의 식각 속도가 매우 느리므로, 식각 경사가 낮은 MgO 박막의 식각 프로파일을 나타내는 단점이 있다.

[0013] 나아가, 염소계의 식각 가스를 이용하여 MgO 박막을 식각하였을 경우에는 빠른 식각 속도를 얻을 수 있었으나, 식각된 패턴의 측면 경사가 낮기 때문에 미세 패턴의 MgO 박막을 식각하는 데에는 어려움이 있다. 또한 최근에는 브로민계 가스를 사용하여 좀 더 개선된 MgO 박막의 식각에 대한 결과가 보고되었지만, 아직 만족할만한 수준은 아니다.

[0014] 한편, 종래 염소계 가스 및 브로민계 가스들을 포함하는 할로겐 족 가스를 식각 가스는 부식성 및 독성을 나타내는 문제점이 있어, 염소계나 브로민계 가스를 사용하지 않으면서도 재증착 없이 우수한 이방성 식각 프로파일을 보이는 새로운 식각 가스의 개발이 필요한 실정이다.

[0015] 이에 본 발명자는 재증착 없이 우수한 이방성 식각 프로파일을 보이는 MgO 박막의 건식 식각 방법에 대해 관심을 가지고 연구를 진행하던 중, 본 발명의 알칸계 가스와 불활성 가스의 혼합가스를 MgO 박막의 식각 가스로 사용하는 경우, 깨끗한 이방성(anisotropy)의 식각 프로파일을 나타내는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0016] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: IEEE Trans. Magn. 43권 (2007년) p.2776

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Thin Solid Films, 519권 (2011) p.6820

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 2: Applied Surface Science, vol.183, Issues 1-2,(2001년) pp. 26 - 32

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 재증착이 없는 우수한 이방성 식각 프로파일을 얻기 위해, 최적의 조성 및 비율을 갖는 새로운 알칸계 혼합 가스를 식각 가스로 사용하여 MgO 박막을 건식 식각하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0019] 알칸계 가스 30 - 70 부피% 및 잔여부피의 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 식각 가스로 준비하는 단계(단계 1); 및

[0020] 상기 식각 가스를 플라즈마화 시킨 후, 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 패터닝된 하드 마스크를 식각 마스크로 하여 산화마그네슘(MgO) 박막을 식각하는 단계(단계 2); 를 포함하는 MgO 박막의 건식 식각 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 알칸계 혼합가스를 이용한 MgO 박막의 건식 식각 방법은 종래 염소계 가스 및 브로민계 가스들을 포함하는 할로겐 족 가스를 사용하는 건식 식각에 비해 비부식가스이고 비독성가스로서, 재증착이 없이 우수한 이방성 식각 프로파일을 보이는 등 우수한 식각 특성을 나타냄으로써, 자기터널접합 구조를 사용하는 고밀도 자성메모리 소자 제조를 포함하여 MgO 박막이 이용되는 모든 소자 및 기기들의 제조에 적용할 수 있으며, 특히 미세 패턴의 형성에 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1의 (a)는 MgO 박막의 식각 전 시료의 구조, (b)는 종래 이온 밀링법에 의한 MgO 박막의 식각, (c)는 종래 최적화되지 않은 식각 가스 및 식각 공정으로 식각된 시료의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 포토리소그래피에 의하여 TiN 하드마스크가 식각된 MgO 박막의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 CH_4 및 Ar의 혼합가스 비율에 따른 MgO 박막 및 TiN 하드마스크의 식각 속도와 식각 선택도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 CH_4 및 Ar의 혼합가스 비율에 따른 식각된 MgO 박막의 단면 SEM 사진이다; (a) pure Ar, (b) 20%CH_4/80%Ar, (c) 40%CH_4/60%Ar, (d) 60%CH_4/40%Ar.

도 5는 CH_4 와 Ar의 혼합가스 비율에 따른 플라즈마의 OES 분석 결과이다.

도 6은 CH_4 와 Ar의 혼합가스 비율에 따른 Mg 및 O 각각에 대한 XPS 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 구조 내에서 터널장벽 층(tunnel barrier layer)으로 주로 사용되는 MgO 박막에 대한 건식 식각 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 알칸계 가스와 불활성 가스로 이루어지는 혼합 가스를 식각 가스로 사용하고, 상기 식각 가스를 플라즈마화 시킨 후 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 패터닝된 하드 마스크를 식각 마스크로 하여 MgO 박막을 식각하는 단계를 포함하는 MgO 박막의 건식 식각 방법에 대한 것이다.

[0024] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명은 알칸계 가스 30 - 70 부피% 및 잔여부피의 불활성 가스로 이루어지는 혼합가스를 식각 가스로 준비하는 단계(단계 1); 및

[0026] 상기 식각 가스를 플라즈마화 시킨 후, 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 패터닝된 하드 마스크를 식각 마스크로 하여 산화마그네슘(MgO) 박막을 식각하는 단계(단계 2);를 포함하는 MgO 박막의 건식 식각 방법을 제공한다.

[0027] 이하, 본 발명의 MgO 박막의 건식 식각 방법을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.

[0028] 먼저, 본 발명의 MgO 박막의 건식 식각 방법에 있어서, 단계 1은 알칸계 가스 30 - 70 부피% 및 잔여부피의 불활성 가스로 이루어지는 혼합가스를 식각 가스로 준비하는 단계이다.

[0029] 구체적으로, 상기 단계 1의 식각 가스는 알칸계 가스 30 - 70 부피% 및 잔여부피의 불활성 가스를 포함하여 100 부피%로 만들어 사용할 수 있다. 상기 식각 가스의 알칸계 가스의 함량은 재증착 없이 우수한 이방성 식각 프로파일의 관점에서, 30 - 70 부피%인 것이 바람직하고, 40 - 60 부피%인 것이 더욱 바람직하고, 60 부피%인 것이 가장 바람직하다.

[0030] 구체적으로, 상기 알칸계 가스의 함량이 30 부피%인 경우는 하드 마스크(TiN 기준)에 대한 MgO 박막의 식각 선택도가 약 2배가 되는 지점으로(도 3 참조), 하드 마스크에 대한 MgO 박막의 식각 선택도가 2에 근접하지만 알칸계 가스의 함량이 20 부피%인 경우보다 재증착이 현저히 감소하고 우수한 식각 프로파일을 얻을 수 있고, 알칸계 가스의 함량이 70 부피%인 경우는 하드 마스크에 대한 MgO 박막의 식각 선택도는 우수하고, 알칸계 가스의 함량이 충분하여 표면화학반응이 활성화되어 재증착없이 우수한 식각 프로파일을 얻을 수 있을 있다. 본 발명에서는, 알칸계 가스의 함량이 40 부피% 내지 60 부피% 조건에서는 확실하게 재증착없이 우수한 이방성 식각 프로파일을 나타냄을 실험적으로 증명하였다(실험예 3 참조).

[0031] 또한, 본 발명의 실험예 3을 참조하면 상기 식각 가스의 알칸계 가스(CH_4 기준)의 함량이 20 부피%인 경우 식각된 MgO 박막의 측면에 재증착이 발생하여 경사가 완만한 식각 프로파일을 나타내는 문제가 있고, 80 부피%인 경우 플라즈마의 상태가 불안정해지고 식각이 일어나는 대신에 과도한 알칸계 가스의 농도로 인하여 폴리머가 증착되는 문제가 있어, 알칸계 가스의 함량은 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0032] 또한, 단계 1의 상기 식각 가스 중 알칸계 가스는 탄소수 1 - 4의 직쇄 또는 측쇄의 알칸계 가스를 선택하여 사용할 수 있으며, 구체적으로, CH_4, C_2H_6, C_3H_8를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 알칸계 가스는 적절한

식각 속도를 제공할 수 있고, 식각 후 부산물이 재 증착되지 않는 장점이 있다. 만약, 상기 알칸계 가스보다 탄소수가 많은 알칸계 가스를 사용하게 되면 과도한 탄소수로 인하여 수소가 동시에 증가하며, 이에 따라 폴리머 물질이 발생되는 문제점이 있어 상기 알칸계 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 나아가, 단계 1의 상기 식각 가스 중 불활성 가스는 Ar, He, Ne 및 N_2 가스 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 Ar 가스를 선택하여 사용할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 식각 가스의 식각 메커니즘은 C_nH_{2n+2}/Ar 혼합 가스로부터 CHx 성분과 H 라디칼들이 MgO 박막과 직접 또는 간접적으로 화학반응을 일으키고 동시에 식각되는 측면을 보호해주며, Ar 이온들이 식각되는 박막들의 화학결합을 파괴하여 화학반응을 도와주거나 형성된 화합물들의 탈착을 도와줌으로써 재증착 없는 이방성 식각 프로파일을 얻을 수 있게 한다.

[0035] 다음으로, 본 발명의 MgO 박막의 건식 식각 방법에 있어서, 단계 2는 상기 식각 가스를 플라즈마화 시킨 후, 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 패터닝된 하드 마스크를 식각 마스크로 하여 산화마그네슘(MgO) 박막을 식각하는 단계이다.

[0036] 구체적으로, 단계 2의 상기 식각가스의 플라즈마화는 식각하고자 하는 MgO 박막과 화학적 반응을 일으켜 식각을 수행할 수 있도록 식각 가스를 플라즈마 상태로 활성화시키는 것으로, 상기 플라즈마화 방법은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법, 자기 증각 반응성 이온 식각법 및 반응성 이온 식각법 중 어느 하나의 방법을 선택하여 사용할 수 있다.

[0037] 또한, 단계 2의 상기 하드마스크는 질화티타늄(TiN), 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 식각 후에 재증착 없는 이방성 식각프로파일을 가지는 MgO 박막의 식각 공정을 위해서는, 식각 속도가 매우 느린 하드마스크와 최적의 식각 가스 조성 및 비율의 설정이 필요하다. 본 발명의 알칸계 식각 가스는 여러 가지 하드 마스크 중에서 특히 질화티타늄(TiN)과 잘 반응하지 않으므로, 본 발명에 있어서 질화티타늄(TiN)을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 또한, 단계 2의 상기 패터닝된 하드마스크는,

[0039] 하드 마스크 상부에 포토레지스트를 적층하는 단계(단계 A)

[0040] 상기 포토레지스트를 리소그래피 공정에 의해 패터닝하는 단계(단계 B)

[0041] 상기 패터닝된 포토레지스트를 식각 마스크로 하여 하드 마스크를 식각하는 단계(단계 C); 및

[0042] 상기 포토레지스트를 포토레지스트 스트리퍼(photoresist stripper)를 이용하여 제거하는 단계(단계 D);를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0043] 종래에는 MgO 박막을 식각하기 위하여 포토레지스트 마스크를 주로 사용하였으나 포토레지스트 마스크의 식각 속도에 비하여 MgO 박막의 식각 속도가 매우 느리므로 MgO 박막의 식각 경사가 낮은 식각 프로파일을 나타내므로, 포토레지스트 마스크는 MgO 박막의 식각 마스크로서 적합하지 않다.

[0044] 한편, 단계 2의 상기 식각 공정은 800 - 1500 W의 코일 고주파 전력, 300 - 500 V의 dc-바이어스 전압 및 1 - 10 mTorr 범위의 가스 압력에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0045] 만약, 혼합가스 압력이 1 mTorr 미만인 경우 생성된 플라즈마가 불안정하여 식각의 안정성 및 재현성이 떨어지는 문제가 있고, 혼합가스 압력이 10 mTorr를 초과하는 경우 스캐터링에 의한 입자의 충돌이 발생하여 이온의 기판에 대한 수직적이고 효과적인 충돌이 일어나지 않는 문제가 있어, 혼합 가스의 압력은 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0046] 또한, 코일 고주파 전력이 800 W 미만인 경우 식각경사가 감소되는 문제가 있으며, 1500 W를 초과하는 경우 플라즈마의 밀도가 과도하게 증가하여 많은 라디칼 및 아르곤 이온이 형성되고, 이에 따라 식각손상(etch damage)이 발생하는 문제가 있어, 코일 고주파 전력은 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0047] 나아가, DC 바이어스 전압이 300 V 미만인 경우 식각측면의 경사가 완만해지는 문제가 있으며, 500 V를 초과하는 경우 과도한 전압인가로 인한 식각손상(etch damage)이 발생하여 향후 제조되는 소자의 전기적 특성이 열화되는 문제가 있어, DC 바이어스의 전압은 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0048] 상기와 같이, 본 발명에 따른 알칸계 혼합가스를 이용한 MgO 박막의 건식 식각 방법은 종래 염소계 가스 및 브로민계 가스들을 포함하는 할로겐 족 가스를 사용하는 건식 식각에 비해 비부식가스이고 비독성가스로서, 재증착이 없이 우수한 이방성 식각 프로파일을 보이는 등 우수한 식각 특성을 나타냄으로써, 자기터널접합 구조를 사용하는 고밀도 자성메모리 소자 제조를 포함하여 MgO 박막이 이용되는 모든 소자 및 기기들의 제조에 적용할 수 있으며, 특히 미세 패턴의 형성에 효과적이다.

[0049] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0050] **<실시예 1> MgO 박막의 건식 식각 - 1**

[0051] 도 1(a)에 나타낸 바와 같이, MgO 박막을 DC-마그네트론 스퍼터링법(direct current magnetron sputtering method)를 이용하여 Si 기판 위에 약 100 nm 두께로 증착하였고, 그 위에 하드마스크(hard mask)로 이용되는 질화티타늄(titanium nitride;TiN) 박막을 약 100 nm로 두께로 증착한 후 패터닝하였다.

[0052] 이때, 하드 마스크인 질화티타늄(TiN) 박막은 스퍼터 챔버 내로 질소 가스(유량: 2 sccm)와 아르곤 가스(유량: 48 sccm)를 주입하고 5mTorr의 가스 압력에서 400 W의 고주파 전력을 가하여 100 nm의 두께로 증착할 수 있다. 다음으로 상기 하드 마스크 상부에 포토레지스트(photoresist)를 약 1000 - 1200 nm의 두께로 도포시켜 리소그래피(lithography) 공정을 적용하여 포토레지스트를 패터닝하였다. 다음으로 패터닝된 포토레지스트를 식각 마스크로 하여 질화티타늄(TiN) 박막을 식각 한 후에 포토레지스트를 포토레지스트 스트리퍼(photoresist stripper)를 이용하여 제거하였다.

[0053] 다음으로, 메탄가스 40 부피% 및 아르곤 60 부피% 비율로 혼합된 식각 가스를 5 mTorr 압력으로 주입하며, 코일 주파수 전력 800 W, DC 바이어스 전압 300 V를 인가하여 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각 장비를 사용하여 플라즈마화시킨 후 MgO 박막을 식각하였다.

[0054] **<실시예 2> MgO 박막의 건식 식각 - 2**

[0055] 실시예 1에서 식각 가스로 메탄가스 60 부피% 및 아르곤 가스 40 부피%의 비율로 혼합된 혼합가스를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 MgO 박막을 식각하였다.

[0056] **<비교예 1> MgO 박막의 건식 식각 -3**

[0057] 실시예 1에서 식각 가스로 순수 아르곤 가스 100 부피%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하

여 MgO 박막을 식각하였다.

[0058] **<비교예 2> MgO 박막의 건식 식각 - 4**

[0059] 실시예 1에서 식각 가스로 메탄가스 20 부피% 및 아르곤 가스 80 부피%의 비율로 혼합된 혼합가스를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 MgO 박막을 식각하였다.

[0060] **<비교예 3> MgO 박막의 건식 식각 - 5**

[0061] 실시예 1에서 식각 가스로 메탄가스 80 부피% 및 아르곤 가스 20 부피%의 비율로 혼합된 혼합가스를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 MgO 박막을 식각하였다.

[0062] **<비교예 4> 이온 밀링법에 의한 MgO 박막의 식각**

[0063] 물리적 식각 메커니즘을 따르는 식각 방법 중 하나인 이온 밀링법(ionmilling mehtod)에 의하여 MgO 박막을 식각하였다.

[0064] **<비교예 5> $CH_4/H_2/Ar$ 및 포토레지스트 마스크를 이용한 MgO 박막의 식각**

[0065] 비특허문헌 3(Applied Surface Science, vol.183, Issues 1-2,(2001년) pp. 26 - 32)에 개시된 방법을 이용하여, $CH_4/H_2/Ar$ 가스 및 포토레지스트 마스크를 이용하여 MgO 박막을 식각하였다.

[0066] 구체적으로, MgO 박막은 분자선 에피텍셜법(molecular beam epitaxy) 방법을 이용하여 ~2.7 um의 두께로 Si 기판 위에 증착되었고, AZ 5209E 포토레지스트를 식각 마스크로 이용하고, $CH_4/H_2/Ar$ 가스를 식각 가스로 이용하였다.

[0067] 다음으로, $CH_4/H_2/Ar$=3/10/3sccm, total flow rate=16 sccm, ICP coil power력=500W, 10 mTorr, RF chuck power=150-450 W 조건에서 반응성 이온 식각 방법(reactive ion etching method; RIE)에 의하여 MgO 박막을 식각하였다.

[0068] **<실험예 1> 식각 방법에 따른 MgO 박막의 식각 분석**

[0069] 도 1의 (b)는 비교예 4의 이온 밀링법에 의해 식각된 MgO 박막의 모식도이고, 도 1의 (c)는 비교예 5의 포토레지스트를 식각 마스크로 하고 반응성 이온 식각 방법에 의하여 식각된 MgO 박막의 모식도를 나타낸다.

[0070] 도 1의 (b) 및 (c)를 참조하면, 종래 이온 밀링법 등의 물리적 식각 메커니즘을 따르는 식각 방법을 이용하여 MgO 박막을 식각한 비교예 4의 경우에는 패턴 측면에 재증착이 생성되었으며, 이 재증착은 박막의 특성을 저하시키는 원인이 되거나 후속 공정 진행시에 문제를 일으키는 원인이 된다. 또한 포토레지스트 마스크 및 $CH_4/H_2/Ar$을 이용하여 MgO 박막을 식각한 비교예 5의 경우는 MgO 박막의 식각 속도 자체가 110-250 A/min로 매우 낮을 뿐만 아니라, 포토레지스트의 식각 속도에 대한 MgO 박막의 식각 속도도 매우 느리므로, 식각된 MgO 박막의 단면이 식각 경사가 매우 낮은 식각 프로파일을 나타낸다.

[0071] 상기 실험 결과로부터 종래 이온 밀링법 또는 포토레지스트 마스크를 이용한 식각 방법은 MgO 박막의 식각 방법으로서 적합하지 않음을 알 수 있다. 나아가, 반응성 이온 식각법을 이용하는 경우에도 식각 가스 및 식각 공정을 최적화하지 않는 경우 재증착이 발생하는 문제점이 있음을 알 수 있다.

[0072] **<실험예 2> 포토레지스트 마스크를 이용한 TiN 하드마스크의 식각 분석**

[0073] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 포토리소그래피에 의하여 TiN 하드마스크가 식각된 MgO 박막의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이다. 구체적으로, TiN 하드 마스크가 증착된 MgO 박막 위에 리소그래피 공정에 의하여 포토레지스트가 3 ㎛의 넓이를 가지는 직선형으로 패터닝되고 이를 이용하여 TiN 하드마스크가 식각되어 얻은 결과이다. 도 2를 참조하면, 약 85 - 90 도 이상의 측면경사를 보이며 우수한 이방성의 TiN 하드 마스크 패턴이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0074] **<실험예 3> 혼합가스 조성에 따른 MgO 박막 및 TiN 하드 마스크의 식각 속도 분석**

[0075] 알칸계 가스(CH_4) 및 불활성 가스(Ar)의 조성에 따른 MgO 박막과 TiN 하드마스크의 식각 속도 및 TiN 하드마스크에 대한 MgO 박막의 식각 선택도를 알아 보기 위하여, 실시예 1 - 2 및 비교예 1 - 3에서 식각된 MgO 박막에 대한 식각 속도를 측정하였고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0076] 그 결과, 도 3에 나타낸 바와 같이, 아르곤(Ar)만을 식각 가스로 사용하는 경우 MgO 박막 및 TiN 하드 마스크의 식각 속도가 가장 높은 것으로 나타났다. 반면, CH_4 가스와 Ar 가스의 혼합가스 중 CH_4 가스의 비율이 증가함에 따라 MgO 박막 및 TiN 하드 마스크의 식각 속도는 감소하는 것으로 나타났다. 또한, CH_4 가스와 Ar 가스의 혼합가스 중 CH_4 가스의 비율이 증가함에 따라 TiN 하드 마스크에 대한 MgO 박막의 식각 선택도는 약 1 - 3.5까지 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 상기 실험결과로부터, 알칸계 가스와 불활성 가스의 혼합 비율에 따라 MgO 박막의 식각 속도, 하드 마스크의 식각 속도 및 하드 마스크에 대한 MgO 박막의 식각 선택도가 달라지는 것을 알 수 있으며, 이방성이 없는 우수한 식각 프로파일을 얻기 위해서는 최적의 식각 가스 조성 및 비율의 선택이 필요함을 알 수 있다.

[0078] **<실험예 4> 혼합가스 조성에 따른 식각된 MgO 박막의 관찰**

[0079] 알칸계 가스(CH_4) 및 불활성가스(Ar)의 조성에 따른 식각된 MgO 박막 단면을 관찰하기 위하여, 실시예 1, 2 및 비교예 1 - 3에서 식각된 MgO 박막에 대하여 SEM 사진을 도 4에 나타내었다.

[0080] 도 4에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 순수한 Ar 가스를 식각 가스로 이용하여 식각된 MgO 박막은 식각된 측면에 재증착 물질(redeposited materials)이 형성되어 낮은 식각 경사를 가지는 것이 관찰되었다(도 4의 (a)).

[0081] 또한, 비교예 2의 20 부피% CH_4 가스를 식각 가스로 이용하여 식각된 MgO 박막의 경우에도 순수한 Ar 가스를 이용한 경우에 비하여 개선되기는 하였지만, 식각된 박막의 측면에 재증착이 미소하게 존재하고, 경사진 식각(slanted etching) 프로파일이 관찰되었다(도 4의 (b)).

[0082] 반면, 실시예 1의 40 부피% CH_4 가스를 식각 가스로 이용하여 식각된 MgO 박막의 경우 식각된 측면에 재증착이 거의 관찰되지 않으며, 우수한 이방성의 MgO 박막의 식각 프로파일이 상당이 향상됨을 확인할 수 있다(도 4의 (c)).

[0083] 나아가, 실시예 2의 40 부피% CH_4 가스를 식각 가스로 이용하여 식각된 MgO 박막의 경우 측면에 재증착이 없고, 식각된 패턴 측면의 경사가 거의 수직적인 매우 우수한 이방성 프로파일을 얻을 수 있었다(도 4의 (d)).

[0084] 반면, 비교예 3의 80 부피% CH_4 가스를 식각 가스로 이용하여 식각된 MgO 박막의 경우, 80 부피% CH_4 가스부터는 플라즈마의 상태가 불안정해지고, 식각이 일어나는 대신에 폴리머 같은 물질의 생성에 의하여 시료의 전반적인 부분을 완전히 덮는 증착현상이 관찰되었다.

[0085] 상기 실험결과로부터, 재증착이 없는 수직적인 이방성 식각 프로파일을 얻기 위해서는, 식각 가스의 조성 중에서 특정 부피 이상의 CH_4 가스가 필요하며, 동시에 최소한의 Ar 가스의 첨가도 필수적인 것을 알 수 있다. 나아가, 상기 식각 가스의 함량 비율에 있어서도, 60 부피%의 CH_4 가스를 포함하는 경우에 재증착이 없이 가장 우수한 이방성 프로파일을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0086] **<실험예 5> 메탄(CH_4)가스와 아르곤(Ar)의 혼합비율에 따른 OES 분석**

[0087] 메탄(CH_4)가스와 아르곤(Ar)의 혼합비율에 따른 플라즈마 내의 구성 물질들의 변화를 분석하기 위하여, 도 5에 플라즈마의 OES(Optical Emission Spectrometer) 분석 결과를 나타내었다.

[0088] 도 5를 참조하면 CH_4 농도가 증가하면서 플라즈마 내에서 [H]양이 증가하고 [Ar]의 양이 감소하면서 [H]/[Ar]의 비율이 증가함을 관찰할 수 있다. 일반적으로 건식 식각 과정에서 [H]는 식각된 측벽에 보호층(protective layer)을 형성하여 측벽의 등방성 식각을 억제함으로써 수직적인 이방성 식각을 가능하게 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 CH_4 가스의 농도가 증가하면서 플라즈마 내의 [H]/[Ar]의 비율이 높아져 식각 프로파일의 향상에 기여했다는 것을 알 수 있다.

[0089] **<실험예 6> 혼합가스 조성에 따른 식각된 MgO 박막의 XPS 분석**

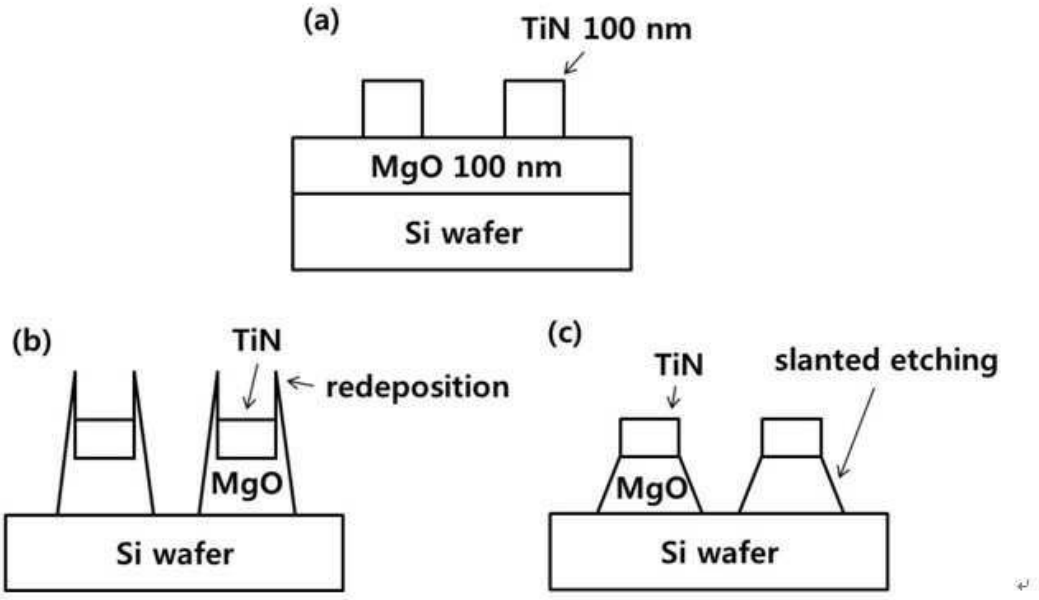
[0090] 메탄(CH_4)가스와 아르곤(Ar)의 혼합비율에 따른 MgO 박막의 화학적 반응여부를 알아보깅 위하여 실시예 1, 2 및 비교예 1 - 3에서 식가된 MgO 박막의 표면을 구성원소별 결합 에너지의 변화를 분석할 수 있는 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy)를 통하여 분석하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0091] 그 결과, 도 6에 나타낸 바와 같이 Mg 1s 와 O(산소) 1s 의 narrow scan 결과로부터 식각된 표면에서의 화학반응을 관찰할 수 있다. 즉, CH_4 가스의 농도가 증가하면서 Mg 1s의 피크는 낮은 결합에너지(binding energy)로 이동하였고 O(산소) 1s의 피크는 야간 높은 결합에너지로 이동하였다. 두 물질의 피크의 이동 결과로부터 MgO 박막 표면에 Mg hydroxide 화합물이 형성되었음을 알 수 있고, 이로 인하여 식각된 측벽에 재증착이 감소되어 식각 프로파일이 향상되었다는 것을 알 수 있다.

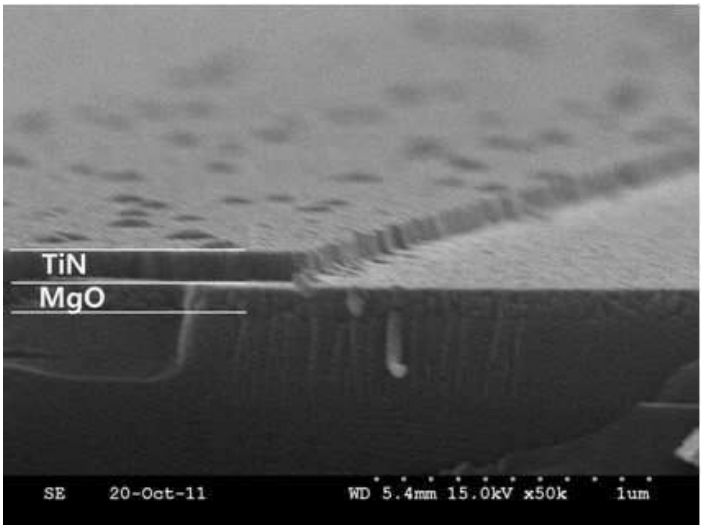
[0092] 상기 실험 결과로부터, 본 발명의 MgO 박막의 건식 식각 방법은 종래 염소계 가스 및 브로민계 가스들을 포함하는 할로겐 족 가스를 사용하는 건식 식각에 비해 비부식가스이고 비독성가스로서, 재증착이 없이 우수한 이방성 식각 프로파일을 보이는 등 우수한 식각 특성을 나타냄으로써, MgO가 터널장벽 층으로 사용되는 자기터널접합 구조의 식각 및 기타 MgO 박막이 사용되는 여러 메모리 소자의 제조에도 적용될 수 있음을 알 수 있다.

도면

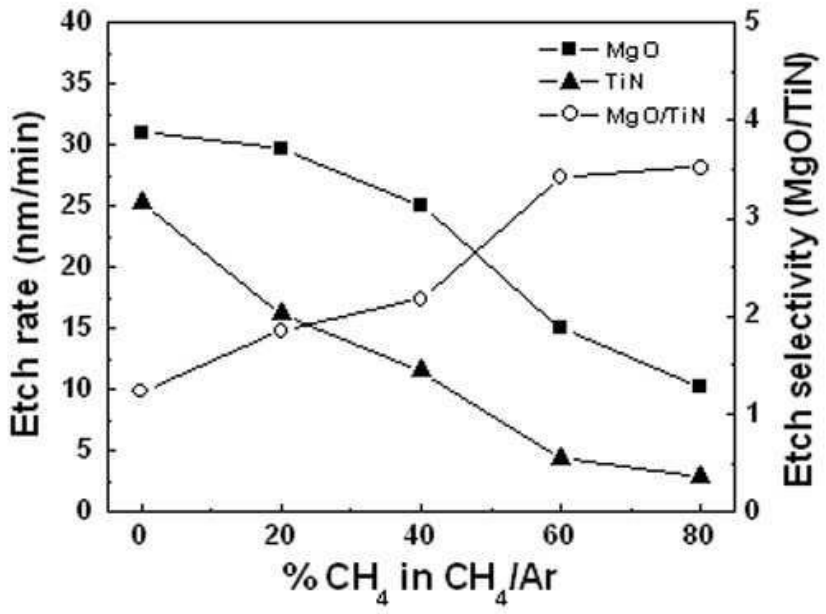
도면1


(a)
TiN 100 nm
MgO 100 nm
Si wafer
(b)
TiN
redeposition
MgO
Si wafer
(c)
TiN
slanted etching
MgO
Si wafer

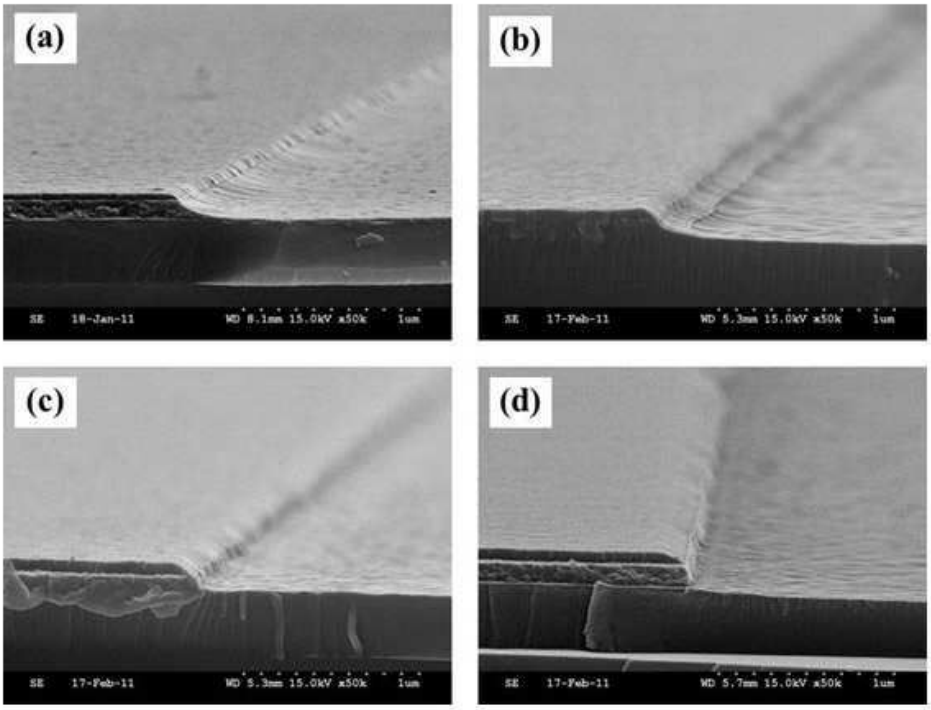
도면2


TiN
MgO
SE 20-Oct-11 WD 5.4mm 15.0kV x50k 1um

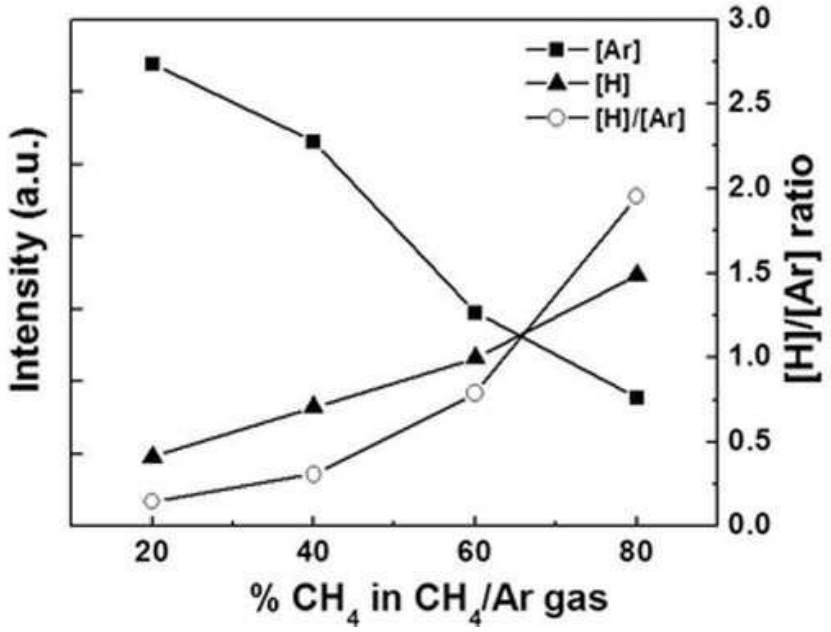
도면3


Etch rate (nm/min)
Etch selectivity (MgO/TiN)
% CH4 in CH4/Ar
MgO
TiN
MgO/TiN
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0
1
2
3
4
5
0
20
40
60
80

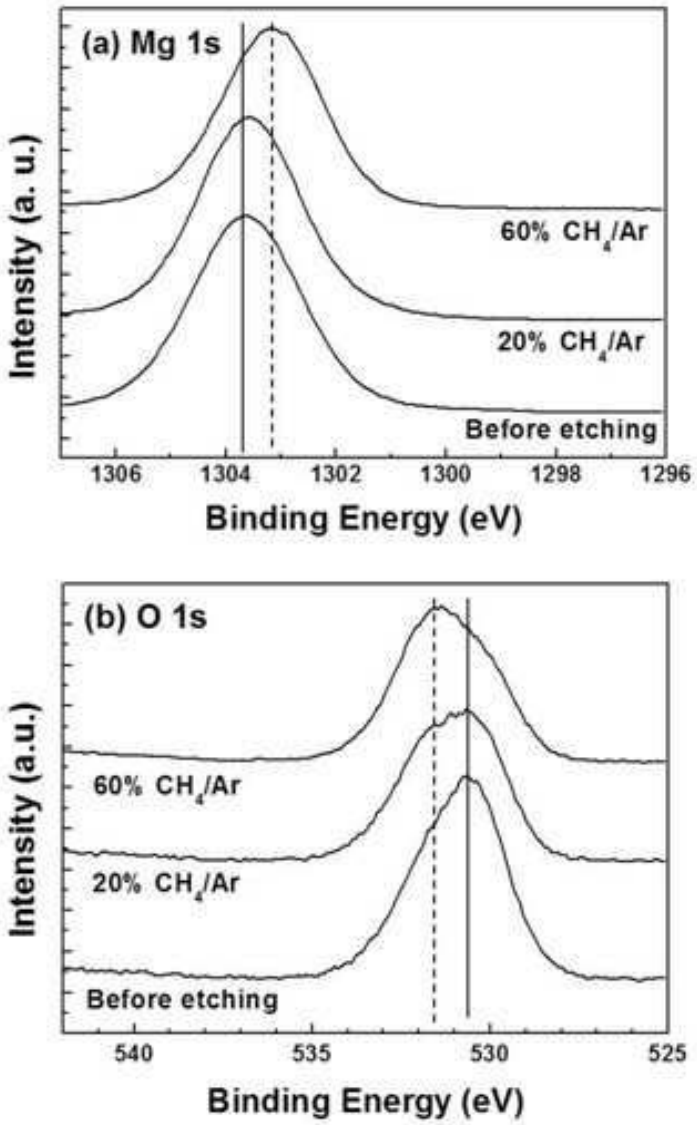
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)

도면5


[Ar]
[H]
[H]/[Ar]
Intensity (a.u.)
[H]/[Ar] ratio
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
20
40
60
80
% CH4 in CH4/Ar gas

도면6


(a) Mg 1s
Intensity (a. u.)
60% CH4/Ar
20% CH4/Ar
Before etching
1306
1304
1302
1300
1298
1296
Binding Energy (eV)
(b) O 1s
Intensity (a.u.)
60% CH4/Ar
20% CH4/Ar
Before etching
540
535
530
525
Binding Energy (eV)