(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0114274
(43) 공개일자 2019년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/311 (2006.01) *H01J 37/32* (2006.01)
H01L 21/3065 (2006.01) *H01L 21/3213* (2006.01)
H01L 21/768 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/31116 (2013.01)
H01J 37/321 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0036725
(22) 출원일자 2018년03월29일
심사청구일자 2018년03월29일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
정지원
서울특별시 양천구 목동동로 130 신시가지14단지 아파트 1408동 1201호
임은택
서울특별시 서초구 효령로2길 29-10 삼성하이츠 B01호
류진수
전라북도 군산시 공단대로 54 타워써미트아파트 103동 1704호
(74) 대리인
특허법인 공간

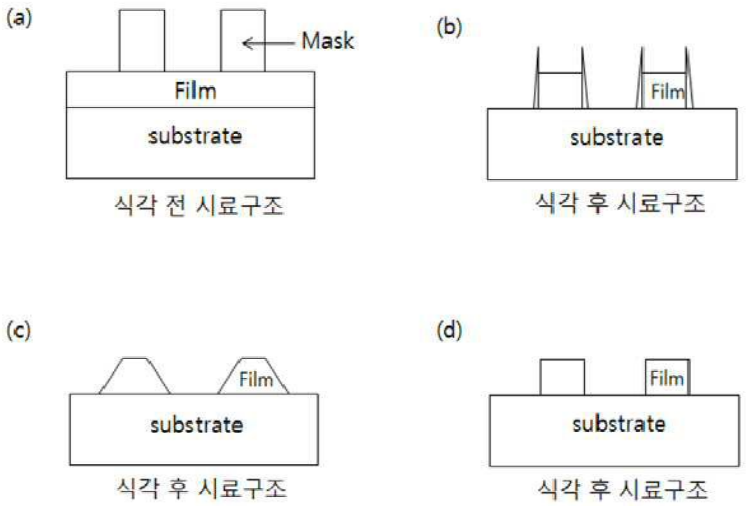
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **구리 박막의 건식 식각방법**

(57) 요 약

본 발명은 구리 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리 박막에 대하여 메탄을 포함한 식각가스(CH_4/Ar, $CH_4/O_2/Ar$) 및 식각가스의 농도 등을 포함한 최적의 식각공정 조건을 적용함으로써, 종래 구리 박막의 식각법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 빠른 식각속도 및 높은 이방성 (또는 식각 경사)의 식각프로파일을 제공할 수 있는 구리 박막의 식각방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 21/3065 (2013.01)
H01L 21/32136 (2013.01)
H01L 21/76807 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10080450
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발사업(시스템 반도체)
연구과제명 구리 건식 식각용 비온실 식가가스 개발 및 구리 박막의 건식 식각공정 개발
기 여 율 50/100
주관기관 인하대학교 산학협력단
연구기간 2017.07.01 ~ 2018.03.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10080450
부처명 반도체연구조합
연구관리전문기관 (사)한국반도체연구조합
연구사업명 미래소자 원천기술개발사업
연구과제명 구리 건식 식각용 비온실 식각가스 개발 및 구리 박막의 건식 식각공정 개발
기 여 율 50/100
주관기관 인하대학교 산학협력단
연구기간 2017.07.01 ~ 2018.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스킹하는 단계;

(b) CH_4, NH_3 및 H_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; 및

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

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 혼합가스는 CH_4 및 불활성 가스를 함유하는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 혼합가스는 CH_4 25 ~ 75 vol%를 포함하고 나머지는 불활성 가스로 구성되는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 혼합가스는 O_2, NO_2, N_2O 및 CO_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 혼합가스는 CH_4, O_2 및 불활성 가스를 함유하는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 혼합가스는 CH_4 25 ~ 75 vol%, 및 O_2 5 ~ 20 vol%를 포함하고 나머지는 불활성 가스로 구성되는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 하드마스크는 이산화규소(SiO_2), 질화규소(TiN), 티타늄(Ti), 탄탈럼(Ta) 및 텅스텐(W) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 플라즈마화는 0.13 ~ 1.3 Pa의 압력으로 혼합가스를 주입하고, 300 W ~ 900 W의 코일 고주파 전력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계는 150 ~ 450 V의 DC 바이어스 전압를 인가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 박막의 식각방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

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 수행되는 것을 특징으로 하는 구리박막의 식각방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중에서 어느 하나의 방법으로 제조되며, 52° 이상의 식각경사를 가지는 구리박막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구리 박막의 식각방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리 박막에 대하여 메탄을 포함한 식각가스(CH_4/Ar, $CH_4/O_2/Ar$)를 이용하여 최적의 식각공정 조건을 적용한 구리 박막의 식각방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 구리는 여러 가지 디바이스에서 전극물질로 널리 사용되고 있으나 반도체소자부문에서는 일부의 소자에서만 사용되고 알루미늄이 더 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나 소자의 미세선폭이 수 나노미터(nm)로 축소됨에 따라 알

루미늄 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.

[0003] 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.

[0004] 그러나 구리물질의 특성상 화합물을 만들기가 어려워서 전형적인 건식식각이 구현되지 못하고 현재는 다마신(damascene) 공정이라고 하는 특수한 공정을 개발하고 사용하고 있다. 그러나 이러한 다마신 공정마저도 금속전극이나 금속배선의 미세선폭이 수 나노미터(nm)로 축소된다면 전극의 저항이 증가할 수가 있기 때문에 구리의 건식식각공정 개발은 미래의 소자제조에 있어서 매우 중요한 공정기술로 주목받고 있는 상황이다.

[0005] 이와 관한 종래기술로서 한국공개특허공보 제2002-0056010호(2002.07.10.)에는 다마신 공정에 있어서 트랜치를 포함한 반도체 기판상에 확산방지막을 형성한 후 구리막의 증착 및 CMP 공정을 통해 구리배선을 형성하였고, 또한 한국등록특허공보 제10-0495856호(2005.06.08.)에는 구리층 상에 하드마스크를 패터닝하여 마스킹한후, 염소원자(Cl)을 포함하는 식각계를 사용하여 구리층의 건식식각을 통해 구리금속 배선을 제작하였다.

[0006] 일반적으로 미세 패터닝을 위한 박막들의 식각공정에는 습식 식각과 건식 식각 방법이 있으며, 식각할 패턴들의 크기가 수 마이크로미터 크기 이하로 축소됨에 따라서 습식 식각의 적용이 어려워지고 있어, 패턴 전달에 충실한 플라즈마를 이용하는 건식 식각의 필요성이 부각되고 있다.

[0007] 건식 식각공정은 저압의 플라즈마를 이용하는 식각법으로서 플라즈마의 화학반응성에 의하여 이온 밀링(ion milling) 식각법 및 반응성 이온 식각(reactive ion etching)법 두 가지로 구분될 수 있고, 상기 이온 밀링(ion milling) 식각법은 불활성 가스인 아르곤(Ar) 플라즈마를 이용하며, 반응성 이온 식각(reactive ion etching)법은 여러 가지 화학가스를 사용하여 식각을 수행한다.

[0008] 이와 관련된 선행기술을 살펴보면, 구리 식각은 1990년대부터 연구가 시작되었으나 현재까지 이렇다 할 만한 건식식각공정에 대한 식각가스와 식각기술이 개발되고 있지 않다. 초기에는 $SiCl_4$, CCl_4, Cl_2, HCl등의 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 HCl용액이나 H_2 플라즈마 처리에 의하여 제거될 수 있으나 최종적인 구리의 식각된 패턴의 결과는 우수하지 못하였고 미세패턴에 대한 식각은 성취되지 못하였다(J. Electrochem. Soc., 148, G524 (2001), Thin Solid Films, 457 326 (2004)).

[0009] 그 후에는 유기킬레이터 물질의 일종인 hexafluoroacetylacetonate (hfac)를 이용하고 기판을 90-160 ℃로 가열하여 융점 및 비등점이 낮아서 휘발성이 높은 hfac를 함유하는 유기금속화합물을 형성하여 구리 식각반응이 용이하게 되었다. 그러나 이에 후속되는 연구결과들은 보고되지 않고 있고 아마도 미세패턴의 형성에는 성공하지 못한 것으로 추측된다. 그 후에 조지아공대의 연구팀에서 수소가스를 이용하여 저온에서 구리박막에 대한 건식식각을 시도하여 우수한 결과들을 얻어서 많은 논문들을 출판하고 특허등록을 하였다. 그러나 논문들에서 제시된 수소 및 수소/아르곤 혼합가스와 식각조건들을 이용하여 구리박막에 대한 시도를 해보았으나 조지아 공대 연구팀에서 주장한 결과들을 재현하지 못하였다.

[0010] 일반적으로 구리 박막을 식각할 경우에, 장비가 단순하고 물리적 식각 메카니즘을 이용하는 이온밀링을 사용할 경우나 패턴의 크기가 대략 5 ~ 10 μm이하의 경우에는 도 1의 (b)에 나타낸 바와 같이 식각된 패턴주위로 재증착이 일어나 펜스(fence)모양을 형성한다. 이는 이온밀링 식각법이 화학반응 없이 순수하게 아르곤(Ar) 양이온의 충돌 에너지에 의하여 박막 물질의 일부가 스퍼터링되어 제거되는 식각 메카니즘에 기인한다.

[0011] 따라서 현재 구리박막에 대한 건식식각공정은 현존하는 식각가스 및 새로운 식각가스들을 개발하여 최적의 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 포토레지스를 마스크로 사용할 경우에는 식각조건에 따라서 식각된 구리 패턴을 형성하는 것이 불가하다. 이 때에는 포토레지스트 대신에 금속(Ti, Ta, W, TiN, Cr, etc)이나 금속 산화물(TiO_2, SiO_2, etc)의 박막을 마스크로 이용하여 즉, 하드 마스크를 사용하여 식각을 해야 한다.

[0012] 그러나, 반응성 이온 식각법에 의하여 구리 박막을 식각하는 경우에도 적절하지 않은 식각 가스나 적절하지 않은 식각 가스의 농도를 사용하거나, 적절치 못한 식각 공정을 적용하는 경우에는 식각된 패턴의 측면에 재증착이 발생하는 문제가 있다. 또한, 최적화되지 않은 식각 가스 또는 식각 조건으로 식각을 수행하는 경우 재증착의 발생은 감소할 수가 있으나 도 1의 (c)에 나타낸 바와 같이 식각된 측면경사(식각 경사)가 매우 완만하여 미세패턴의 식각에 적용하기 어려운 문제가 발생한다.

[0013] 따라서, 적절한 식각 가스 및 이의 농도 조절을 통한 빠른 식각속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공할 수 있는 구리박막의 식각기술에 대한 요구는 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2002-0056010호(2002.07.10.)

(특허문헌 0002) 한국등록특허공보 제10-0495856호(2005.06.08.)

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) Applied Phys. lett., 63, 2703 (1993)

(비특허문헌 0002) J. Electrochem. Soc., 148, G524 (2001), Thin Solid Films, 457 326 (2004)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 주된 목적은 전극과 배선 등의 반도체 재료로서 폭넓게 사용되는 구리 박막에 대하여 현재의 다마신(damascene) 공정에 의하여 패턴을 하지 않고 정통적인 건식식각방법을 사용하여 식각에 의한 패턴을 형성하고자 한다. 이를 달성하기 위하여 새로운 적절한 식각가스를 개발하고 이를 이용하여 재증착이 발생하지 않으면서 식각 잔류물이 없이 빠른 식각속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공할 수 있는 구리 박막의 식각방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기의 과제를 해결하기 위해 본 발명은, (a) 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스킹하는 단계; (b) CH_4, NH_3 및 H_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스킹된 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법을 제공한다.

[0018] 일실시예로서, 상기 (b) 단계에서의 혼합가스는 CH_4 및 불활성 가스를 함유할 수 있다.

[0019] 일실시예로서, 상기 혼합가스는 CH_4 25 ~ 75 vol%를 포함하고 나머지는 불활성 가스로 구성될 수 있다.

[0020] 일실시예로서, 상기 (b) 단계에서의 혼합가스는 O_2, NO_2, N_2O 및 CO_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0021] 일실시예로서, 상기 (b) 단계에서의 혼합가스는 CH_4, O_2 및 불활성 가스를 함유할 수 있다.

[0022] 일실시예로서, 상기 혼합가스는 CH_4 25 ~ 75 vol%, 및 O_2 5 ~ 20 vol%를 포함하고 나머지는 불활성 가스로 구성될 수 있다.

[0023] 일실시예로서, (a) 단계의 하드마스크는 이산화규소(SiO_2), 질화규소(TiN), 티타늄(Ti), 탄탈럼(Ta) 및 텅스텐(W) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0024] 일실시예로서, 상기 (b) 단계에서의 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar 및 N_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0025] 일실시예로서, 상기 (b) 단계의 플라즈마화는 0.13 ~ 1.3 Pa의 압력으로 혼합가스를 주입하고, 300 W ~ 900 W의 코일 고주파 전력에서 수행될 수 있다.

[0026] 일실시예로서, 상기 (c) 단계는 150 ~ 450 V의 DC 바이어스 전압를 인가하여 수행될 수 있다.

[0027] 일실시예로서, 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.

[0028] 일실시예로서, 상기 (c) 단계 이후에 상기 (a) 단계에서 패터닝된 하드마스크를 제거하는 (d) 단계를 더 포함할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 어느 하나의 방법으로 제조되며, 52° 이상의 식각경사를 가지는 구리박막을 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 구리 박막의 식각방법은 최적의 식각가스와 최적의 식각가스농도와 더불어 최적의 식각공정 조건을 적용함으로써, 종래 구리 박막의 식각방법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 또한 식각 잔류물 없이 빠른 식각 속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공하여 구리 박막이 이용되는 모든 소자 및 기기들에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 박막 식각 전/후의 측면구조를 개략적으로 나타낸 것으로, (a)는 식각 전의 박막구조이고, (b)는 종래 이온 밀링 식각법으로 식각된 박막구조이며, (c)와 (d)는 종래 반응성 이온 식각법으로 식각된 박막구조이다.

도 2는 비교예 1, 실시예 1~4에 따른 식각조건에서 구리박막, SiO_2 하드마스크의 식각속도 변화 및 식각 선택도를 보여주는 그래프이다.

도 3은 비교예 1, 실시예 1~4에 따른 식각조건에서 제조된 구리 박막의 SEM사진으로, (a)는 순수 Ar에서 식각된 박막이고, (b)는 25% CH_4/Ar에서 식각된 박막이며, (c)는 50% CH_4/Ar에서 식각된 박막이고, (d)는 75% CH_4/Ar에서 식각된 박막이며, (e)는 100% CH_4에서 식각된 구리 박막이다.

도 4는 실시예 5~9에 따른 식각조건에서 구리박막, SiO2 하드마스크의 식각속도 변화 및 식각 선택도를 보여주는 그래프이다.

도 5는 실시예 5~9에 따른 식각조건에서 제조된 구리 박막의 SEM사진으로, (a) 5% O_2/50% CH_4/Ar, (b) 10% O_2/50% CH_4/Ar, (C) 15% O_2/50% CH_4/Ar, (d) 20% O_2/50% CH_4/Ar에서 식각된 구리 박막이다.

도 6은 실시예 10~12에 따른 식각조건에서 구리박막, SiO_2 하드마스크의 식각속도 변화 및 식각 선택도를 보여주는 그래프이다.

도 7은 실시예 5~9에 따른 식각조건에서 제조된 구리 박막의 SEM사진으로, (a)는 300 W의 ICP rf power, (b)는 500 W ICP rf power, (c)는 700 W ICP rf power에서 식각된 구리 박막이다.

도 8은 실시예 13~15에 따른 식각조건에서 구리박막, SiO_2 하드마스크의 식각속도 변화 및 식각 선택도를 보여주는 그래프이다.

도 9는 실시예 13~15에 따른 식각조건에서 제조된 구리 박막의 SEM사진으로, (a)는 150 V의 dc-bias voltage, (b)는 300 V의 dc-bias voltage,(c)는 450 V dc-bias voltage에서 식각된 구리 박막이다.

도 10은 실시예 16~18에 따른 식각조건에서 구리박막, SiO_2 하드마스크의 식각속도 변화 및 식각 선택도를 보여주는 그래프이다.

도 11은 실시예 16~18에 따른 식각조건에서 제조된 구리 박막의 SEM사진으로, (a)는 0.13 Pa, (b)는 0.67 Pa,(c)는 1.3 Pa의 공정압력에서 식각된 구리 박막이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 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 명명법 은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0033] 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.

[0034] 본 발명에 따른 구리 박막의 식각방법은 (a) 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스킹하는 단계; (b) CH_4, NH_3 및 H_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스킹된 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 이하 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

[0036] 상기 (a) 단계에 있어서 하드마스크로 패터닝하여 마스킹하는 단계는 하드마스크/구리 박막을 포토레지스트 마스크로 패터닝하여 마스킹하는 단계(a1), 상기 마스킹된 하드마스크를 식각시키는 단계(a2) 및 상기 포토레지스트 마스크를 제거하는 단계(a3)를 포함하며, 이는 포토레지스트 마스크를 이용하여 하드마스크를 패터닝하는 공정을 의미한다.

[0037] 상기 (a) 단계의 하드마스크는 SiO_2, Si_3N_4 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 나타내는 물질이면 만족하고, 구체적으로 이산화규소(SiO_2), 질화규소(TiN), 티타늄(Ti), 탄탈럼(Ta) 및 텅스텐(W) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명에 있어서, 식각선택도는 하드마스크의 식각속도에 대한 구리박막의 식각속도를 의미하며, 하기 식 1과 같이 계산될 수 있다.

[0039] (식각선택도) = (구리박막의 식각속도)/(하드마스크의 식각속도) (식 1)

[0040] 일예로, 상기 (a1) 단계는 이산화규소(SiO_2)/구리 박막을 포토레지스트 마스크로 패터닝하여 마스킹한 후, 상기 (a2) 단계는 $C_2F_6/Cl_2/Ar$ 가스로부터 생성된 플라즈마를 이용하여 마스킹된 이산화규소(SiO_2)/구리 박막에서 이산화규소(SiO_2)를 식각하는 단계이며, 이어서 진행되는 상기 (a3) 단계는 산소가스의 플라즈마를 이용하여 상기 포토레지스트 마스크를 제거하여 하드마스크로 마스킹된 구리박막을 수득할 수 있다.

[0041] 상기 (b) 단계에서의 혼합가스는 CH_4 및 불활성 가스를 함유하는 것이 바람직하며, 구체적으로 상기 혼합가스는 CH_4 25 ~ 75 vol%를 포함하고 나머지는 불활성 가스로 구성되는 것이 더욱 바람직하다.

[0042] 또한, 본 발명은 상기 (b) 단계에 있어서 혼합가스는 CH_4, NH_3 및 H_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상 및 불활성 가스 이외에, O_2, NO_2, N_2O 및 CO_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있으며, (a) 구리 박막을 하드마스크로 패터닝하여 마스킹하는 단계; (b) CH_4, NH_3 및 H_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 불활성 가스를 포함하는 혼합가스를 플라즈마화하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 상기 (a) 단계에서 마스킹된 구리 박막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리 박막의 식각방법을 제공한다.

[0043] 구체적으로 상기 혼합가스는 수소원자를 제공할 수 있는 CH_4, NH_3 및 H_2 중에서 하나 이상의 가스를 포함할 수 있으며, 산소원자를 제공할 수 있는 O_2, NO_2, N_2O 및 CO_2 중에서 하나 이상의 가스를 포함할 수 있으며, 상기 혼합가스는 CH_4, O_2 및 불활성 가스를 함유하는 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b) 단계의 혼합가스는 CH_4 가스 25 ~ 75 vol%, 및 O_2 5 ~ 20 vol%를 함유하고 나머지는 불활성 가스로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0045] 상기 CH_4 가스의 함량은 25 ~ 75 vol%인 것이 바람직하며, 상기 CH4 가스의 함량이 많아질수록 하드마스크와 구리의 식각속도가 낮아지며, CH4 가스의 함량이 75 vol% 초과일 경우 절대적인 구리의 식각속도가 너무 낮아지는 문제점이 발생하며, CH4 가스의 함량이 25 vol% 미만일 경우에는 하드마스크와 구리의 식각속도가 모두 크게 증가하고, 식각선택도가 저하된다. 또한 순수한 불활성 가스 조건에서는 순수한 물리적 스퍼터링에 의해 구리박막의 재증착이 형성된다.

[0046] 상기 O_2 가스의 함량이 많이질수록 박막표면을 산화시키거나 박막표면에 흡착되어 하드마스크와 구리의 식각속도가 낮아지는 경향성을 보이며, O_2 가스의 함량은 5 ~ 20 vol%인 것이 바람직하다. 이는 수소원자를 제공하는 CH_4 가스와 산소원자를 제공하는 O_2 가스의 혼합가스로부터 생성된 플라즈마 입자들이 구리박막 표면의 원자와 화학결합을 이루어서 약 80 ℃의 온도에서 탈착이 가능한 $Cu(OH)_2$ 화합물이 생성되기 위한 조건으로 추측된다.

[0047] 또한 상기 혼합가스는 불활성 가스로서 He, Ne, Ar 및 N_2로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0048] 본 발명의 플라즈마화는 0.13 ~ 1.3 Pa의 압력으로 혼합가스를 주입하고, 300 W ~ 900 W의 코일 고주파 전력에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0049] 일반적으로 플라즈마 반응기내 혼합가스의 압력은 낮을수록 식각속도가 증가한다. 이는 저압조건에서 mean free path 값이 크게 증가하여 플라즈마 내 생성된 라디칼 또는 이온들이 효과적으로 박막표면에 도달하기 때문이다. 하지만, 압력이 너무 낮아지게 되면 식각속도가 낮아지는 문제점이 발생하므로, 식각공정을 최적화하는 적절한 범위의 압력을 유지시켜야 한다. 이러한 혼합가스의 압력은 0.13 ~ 1.3 Pa범위 내일 수 있다.

[0050] 상기 플라즈마 반응기내 코일 고주파 전력은 그 값이 증가할수록 플라즈마의 밀도가 증가하여 더 많은 라디칼과 양이온이 생성되어 박막의 식각속도가 증가되는 경향성이 있으며, 식각경사를 증가시키는 측면에서 300 W ~ 900 W 범위의 코일 고주파 전력하에서 혼합가스의 플라즈마화를 진행하는 것이 바람직하다.

[0051] (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 (a) 단계의 구리 박막을 식각하는 방법을 제공한다.

[0052] 상기 플라즈마 반응기 내 150 ~ 450 V의 DC 바이어스 전압을 인가하여 수행하는 것이 바람직하다. 상기 플라즈마 반응기 내 DC 바이어스 전압은 그 값이 증가할수록 플라즈마 내 양이온 입자들이 더 큰 에너지를 받아서 구리박막 쪽으로 끌려와 강하게 충돌하게 되므로 박막의 식각속도는 증가하게 되며, 150 ~ 450 V의 DC 바이어스 전압 범위 내에서 구리박막을 식각하는 것이 구리박막의 식각경사를 증가시키는 측면에서 바람직하다.

[0053] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 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 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0054] 상기 (c) 단계 이후에 상기 (a) 단계에서 패터닝된 하드마스크를 제거하는 (d) 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 (d) 단계에서 하드마스크를 제거함으로써 원하는 구리 배선을 가지는 소재를 제조할 수 있다.

[0055] 본 발명에 따른 구리 박막의 식각방법은 종래 구리 박막의 식각방법에 비해 재증착이 발생하지 않으면서 빠른 식각 속도 및 높은 이방성의 식각프로파일을 제공하여 구리 박막이 이용되는 모든 소자 및 기기들에 적용할 수 있다.

[0056] 또한 본 발명은 상기 어느 하나의 제조방법으로 식각된 구리박막을 제공하며, 이러한 구리박막은 52° 이상의 식각경사를 가지는 것을 특징으로 하여, 미세한 패턴을 가지는 구리 박막을 이용하는 소자에 이용하기 적합하다.

[0057] 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.

[0058] 제조예 : 하드마스크의 패터닝

[0059] SiO_2 하드마스크의 패터닝은 SiO_2 박막위에 일반적인 포토레지스트를 이용하여 리소그래피공정에 의하여 패턴닝한 후에 C_2F_6/Ar의 가스에 의하여 식각하여 형성된다. 이후 25%~30% C_2F_6의 농도에서 식각된 SiO_2 박막은 약 85° 이상의 수직적인 식각경사를 갖게 된다.

[0060] 실험예 1 : CH_4/Ar 혼합가스를 이용한 플라즈마

[0061] 하기 표1의 식각 조건하에서 구리, SiO_2의 식각속도 및 식각 선택도를 측정하였고, 또한 하기 표1의 식각 조건하에서 상기 제조예에 따른 SiO_2/구리 박막의 식각단면과 표면을 SEM으로 측정하였다.

[0062] 구리 및 SiO_2 박막의 식각속도는 식각 전후에 각 박막들의 단차를 측정할 수 있는 surface profilometer를 이용하거나 SEM 장비를 이용하여 식각된 식각깊이들을 구하여 이를 식각시간으로 나누면 식각속도를 얻을 수 있다.

[0063] (식각속도) = (식각깊이)/(식각시간) (식 2)

[0064] SEM(Scanning Electron Microscopy)는 전자빔을 시료의 표면에 조사하여 여기서 나오는 2차전자와 이온들을 수집하여 이들의 정보를 영상화하여 시각적으로 표시해주는 장치이다. 시료들이 도체이면 그대로 SEM 장비안에 시료를 장착하여 관찰할 수 있지만, 시료가 절연체이면 시료표면에 매우 얇게 도체물질을 코팅하여 시료를 관찰하여야 한다. 시료의 준비상태에 따라서 시료의 표면 및 단면등을 미세하게 관찰할 수 있다.

[0065]

표 1

[0066]

	CH_4(vol%)	ICP rf power(W)	dc-bias voltage(V)	gas pressure(Pa)
비교예 1	0	500	300	0.67
실시예 1	25			
실시예 2	50			
실시예 3	75			
실시예 4	100			

[0067] 도 2는 구리 박막과 이산화규소 하드마스크의 식각속도 및 이산화규소 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도를 보여주는 그림이다. 즉, 구리박막을 SiO_2 하드마스크를 이용하여 CH_4/Ar 가스를 이용하여 식각한다. CH_4/Ar에서 pure Ar으로부터 CH_4 가스농도를 25, 50, 75, 100 %로 변화하여 구리 박막을 식각하였다. CH_4가스의 농도가 증가함에 따라서 구리 박막과 하드마스크의 식각속도가 동시에 점진적으로 감소하였으며 Cu 박막의 식각속도가 SiO_2 하드마스크의 식각속도보다 더 빨랐고 따라서 SiO_2 하드마스크에 대한 구리박막에 대한 식각선택도는 2 이상의 값이 얻어졌다. 그러나 100% CH_4 조건에서는 식각이 되지 않고 박막위에 폴리머를 예상되는 물질이 증착되었다. 결과적으로 CH_4 가스가 증가함에 따라서 식각속도는 증가하지 않고 감소하여 전형적인 반응성 이온 식각 메카니즘을 따르지 않았다. 이는 순수 아르곤 가스에 CH_4 가스가 첨가되어 구리 박막위에 CH_x를 함유하는 폴리머가 순간적으로 증착되어 전반적인 박막의 식각속도는 감소된 것으로 판단된다.

[0068] 도 3는 CH_4/Ar가스에서 CH_4 가스 농도를 변화하여 식각된 SiO_2/Cu 박막의 식각프로파일을 보여주는 SEM 사진이다. 순수 아르곤에서 식각된 구리는 패턴 측면으로 상당한 재증착이 형성된 것이 관찰되며 이는 아르곤 이온들이 구리 박막의 순수한 물리적 스퍼터링에 의한 결과이다. 25% CH_4/Ar 가스에서는 구리의 재증착이 전혀 관찰되지 않으나 식각경사가 약 52도로 식각이방성이 좋지 못하다. 50% CH_4/Ar의 식각조건에서도 식각된 구리박막의 측면에 재증착은 관찰되지 않으며 식각경사는 약 61도 다소 개선되었다. 75% CH_4/Ar의 조건에서도 식각된

측면으로 재증착이 관찰되지 않고 약간 증가한 식각경사가 확인되나 SiO_2 마스크 위에 폴리머로 예상되는 물질이 증착된 것이 관찰된다. 반면에 100% CH_4 경우에는 식각이 되지 않고 폴리머가 증착이 되었다. 위의 결과로부터 대략 25%에서 75%이하의 CH_4 농도에서는 CH_x의 폴리머가 생성되지 않으며 또한 식각된 구리박막의 측면에 식각 재증착물이 관찰되지 않았다.

[0069] 실험예 2 : 50% $CH_4/O_2/Ar$ 혼합가스를 이용한 플라즈마

[0070] 하기 표2의 식각 조건하에서 구리, SiO_2의 식각속도 및 식각 선택도를 측정하였고, 또한 하기 표2의 식각 조건하에서 상기 제조예에 따른 SiO_2/구리 박막의 표면을 SEM으로 측정하였다.

표 2

[0071]

	O_2(vol%)	CH_4(vol%)	ICP rf power(W)	dc-bias voltage(V)	gas pressure(Pa)
실시예 5	0	50	500	300	0.67
실시예 6	5				
실시예 7	10				
실시예 8	15				
실시예 9	20				

[0072] 도 4에는 50% CH_4/Ar의 식각가스조건에서 산소가스를 첨가하여 50% CH_4/O_2/Ar의 혼합식각가스를 사용하여 구리박막을 식각하여 구리 박막과 이산화규소 하드마스크의 식각속도와 이산화규소에 대한 구리 박막의 식각선택도를 보여준다. 산소가스의 첨가량이 증가됨에 따라서 구리와 이산화규소들의 박막속도는 점진적으로 감소되었으나 이산화규소 하드마스크에 대한 구리 박막의 식각선택도는 큰 변화를 보이지 않고 약 3정도의 값을 보였다. 산소가스가 첨가되어 구리박막을 표면산화시키거나 흡착되어 전반적인 박막의 식각속도를 감소시킨 결과이다.

[0073] 도 5는 50% CH_4/Ar의 식각가스조건에서 산소가스를 첨가하여 50% CH_4/O_2/Ar의 혼합식각가스를 사용하여 구리박막을 식각하여 얻은 SEM 사진들이다. 5%, 10%, 15%, 20%의 산소를 첨가하여 식각이 진행되었으며 산소를 첨가하지 않은 50% CH4/Ar의 식각조건에서 식각한 식각프로파일보다 산소의 농도를 증가시켜면서 식각한 구리의 식각프로파일이 크게 개선되었다. 즉. 50% CH_4/Ar의 경우에 식각경사가 61도에서 5% O_2를 첨가한 경우에 70도로 크게 개선되었으며(a) 10% O_2인 경우에는 71도(b), 15% O_2인 경우에는 72도(c), 그리고 20% O_2를 첨가한 경우에는 74도까지 식각경사가 증가하였다(d). CH_4/Ar의 가스에 산소가스를 첨가하여 구리박막의 식각경사가 개선되는 이러한 결과는 현재 정확히 식각메카니즘이 규명이 되지는 않지만 $Cu(OH)_2$ 계의 식각화합물이 생성되어 식각이 진행되 결과일 수 있다는 추측을 할 수 있다. $Cu(OH)_2$ 화합물은 융점이 약 80도로 비교적 낮은 온도에서 화합물이 탈착될 수 있다.

[0074] 실험예 3 : ICP rf power 변화에 따른 식각 공정

[0075] 하기 표3의 식각 조건하에서 구리, SiO_2의 식각속도 및 식각 선택도를 측정하였고, 또한 하기 표3의 식각 조건하에서 상기 제조예에 따른 SiO_2/구리 박막의 표면을 SEM으로 측정하였다.

표 3

[0076]

	O_2(vol%)	CH_4(vol%)	ICP rf power(W)	dc-bias voltage(V)	gas pressure(Pa)
실시예 10	15	50	300	300	0.67
실시예 11			500		
실시예 12			700		

[0077] 도6은 50% CH_4/15% O_2/Ar의 식각가스 조건에서 ICP rf power를 300W, 500W, 700W로 변화하여 구리박막과 이산화규소 하드마스크의 식각속도를 조사하였다. ICP rf power가 증가할 수록 Cu의 식각속도는 거의 직선적으로 증가

하였으나 SiO_2 식각속도는 큰 변화가 없었다. 결과적으로 SiO_2 하드마스크에 대한 구리박막의 식각선택도도 직선적으로 증가하였다.

[0078] 도 7에서 도시된 SEM 사진을 살펴보면, 식각프로파일 측면에서는 300 W보다는 500 W조건에서 개선되었으나 700 W에서는 500 W의 조건에서와 큰 차이가 없었다. 일반적으로 ICP rf power가 증가하면 반응기내의 플라즈마 밀도가 증가하게 되어 더 많은 라디칼과 더 많은 양이온들이 생성되어서 박막들의 식각속도들은 증가하게 된다.

[0079] 실험예 4 : dc-bias voltage 변화에 따른 식각 공정

[0080] 하기 표4의 식각 조건하에서 구리, SiO_2의 식각속도 및 식각 선택도를 측정하였고, 또한 하기 표4의 식각 조건하에서 상기 제조예에 따른 SiO_2/구리 박막의 표면을 SEM으로 측정하였다.

표 4

[0081]

	O_2(vol%)	CH_4(vol%)	ICP rf power(W)	dc-bias voltage(V)	gas pressure(Pa)
실시예 13	15	50	500	150	0.67
실시예 14				300	
실시예 15				450	

[0082] 도 8은 50% CH_4/15% O_2/Ar의 식각가스 조건에서 식각변수인 dc-bias voltage를 변화시켜서 구리박막과 이산화규소 하드마스크의 식각속도, 식각선택도 를 나타내었다.

[0083] 도 9에서 도시된 SEM 사진을 살펴보면, dc-bias voltag의 변화에서는 식각프로파일의 개선되어 150 V의 조건에서 식각된 구리박막의 식각경사는 66도 이었으나 300 V의 조건에서는 72도 크게 개선되었으나 450 V의 조건에서는 다소 악화되어 식각경사가 69도 정도로 관찰되었다. dc-bias voltage가 증가하면 플라즈마내의 양이온이 더 큰 에너지로 기판쪽으로 끌려와서 강하게 충돌하게 되어 전반적으로 박막의 식각속도가 증가하게 된다.

[0084] 실험예 5 : gas pressure의 변화에 따른 식각 공정

[0085] 하기 표5의 식각 조건하에서 구리, SiO_2의 식각속도 및 식각 선택도를 측정하였고, 또한 하기 표5의 식각 조건하에서 상기 제조예에 따른 SiO_2/구리 박막의 표면을 SEM으로 측정하였다.

표 5

[0086]

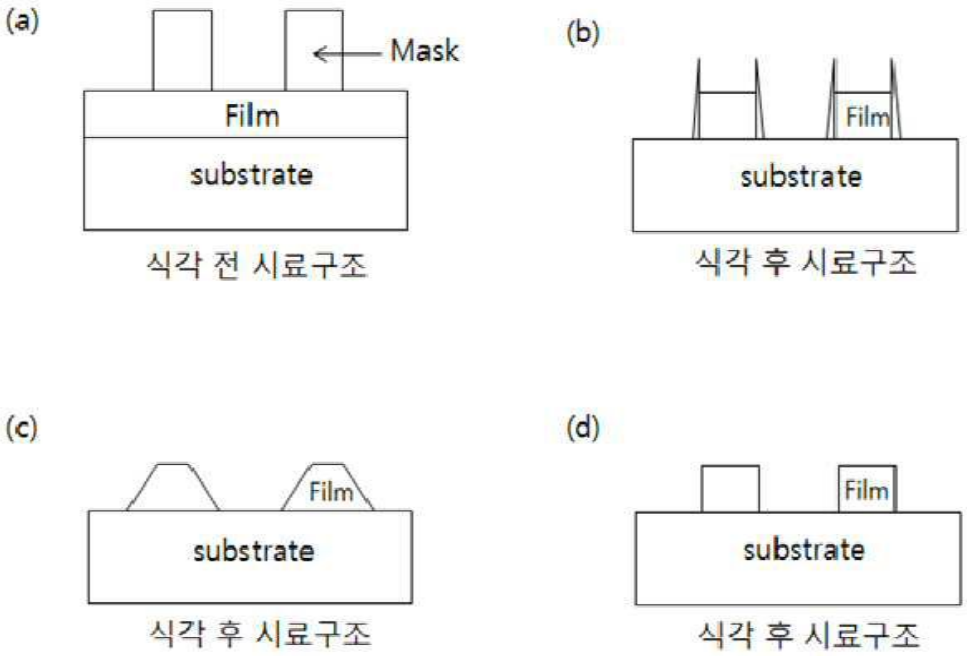
	O_2(vol%)	CH_4(vol%)	ICP rf power(W)	dc-bias voltage(V)	gas pressure (Pa)
실시예 16	15	50	500	300	0.13
실시예 17					0.67
실시예 18					1.3

[0087] 도 10은 50% CH_4/15% O_2/Ar의 식각가스 조건에서 식각변수인 공정압력를 변화시켜서 구리박막과 이산화규소 하드마스크의 식각속도, 식각선택도를 나타내었다.

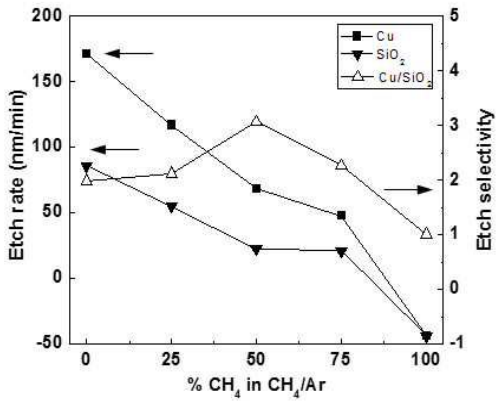
[0088] 도 11에서 도시된 SEM 사진을 살펴보면, 공정압력이 낮아지면서 식각경사가 개선되는 것이 관찰되었다. 즉, 0.67 Pa에서 식각된 구리박막의 식각경사는 72도이었으나 0.13 Pa에서 식각된 경우의 식각경사는 75도 다소 향상되었다. 반면에 1.3 Pa에서 식각된 경우는 식각경사가 71도 약간 감소하였다. 이는 저압에서는 mean free path가 크게 증가하여 플라즈마 내에서 생성된 라디칼이나 이온들이 충돌없이 효과적으로 박막표면에 도달하여 식각속도가 증가하고 식각프로파일이 개선되는 효과가 얻어진다.

도면

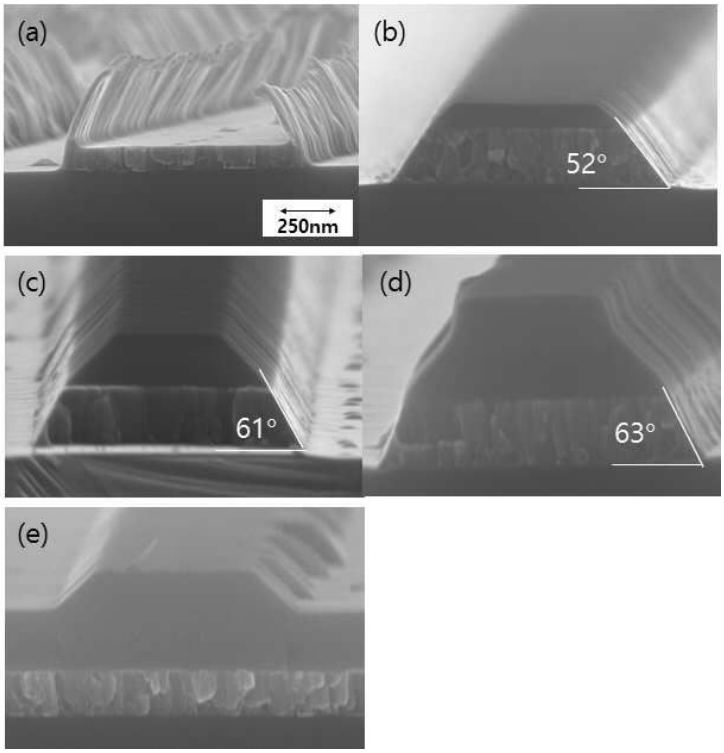
도면1


(a)
Mask
Film
substrate
식각 전 시료구조
(b)
Film
substrate
식각 후 시료구조
(c)
Film
substrate
식각 후 시료구조
(d)
Film
substrate
식각 후 시료구조

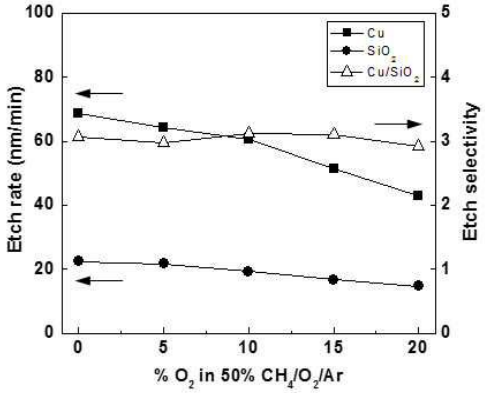
도면2


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
% CH4 in CH4/Ar
200
150
100
50
0
-50
5
4
3
2
1
0
-1
0
25
50
75
100

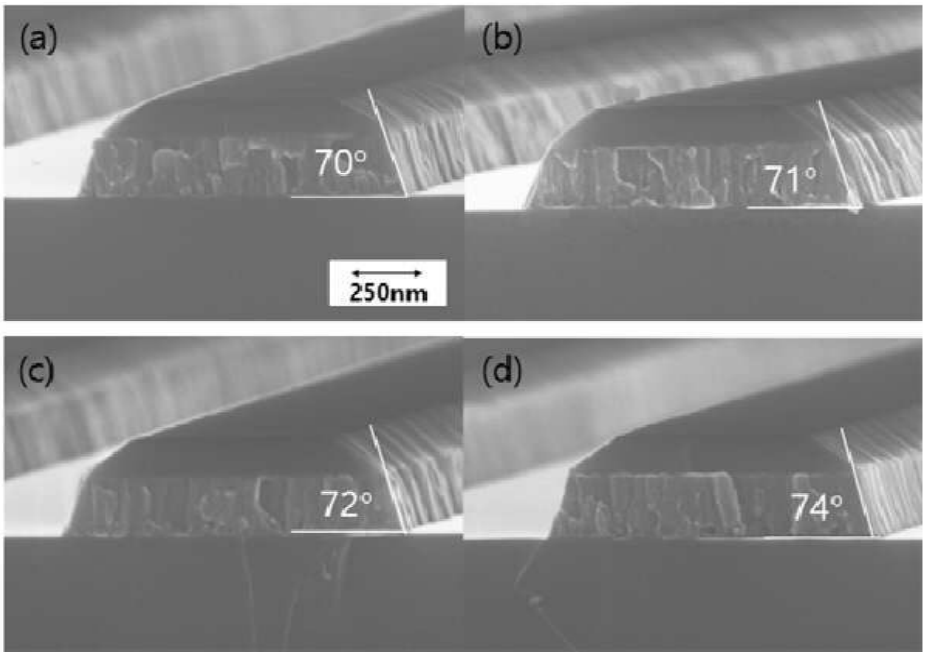
도면3


(a)
250nm
(b)
52°
(c)
61°
(d)
63°
(e)

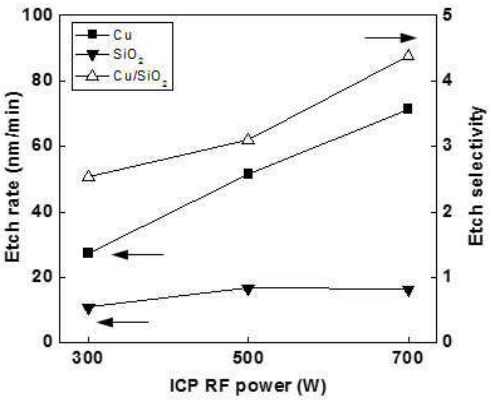
도면4


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
% O2 in 50% CH4/O2/Ar
0
5
10
15
20
0
20
40
60
80
100
0
1
2
3
4
5

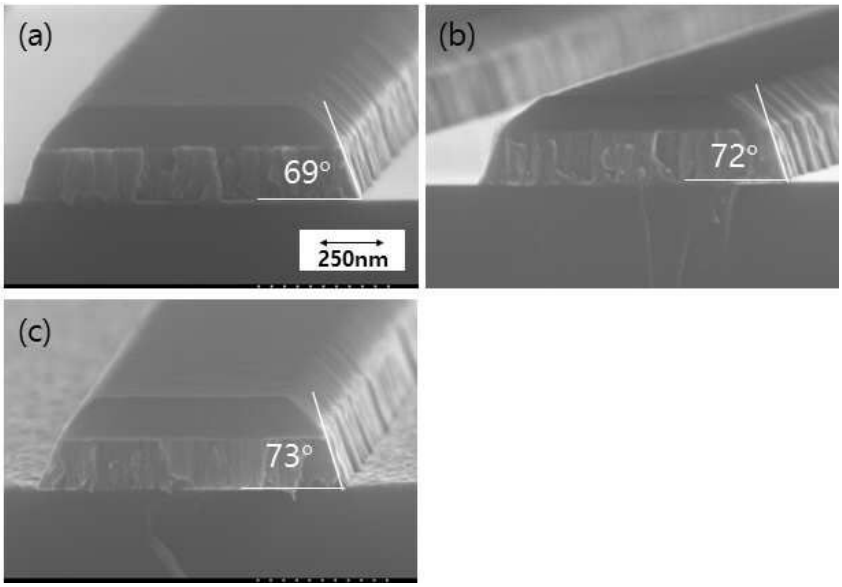
도면5


(a)
70°
(b)
71°
250nm
(c)
72°
(d)
74°

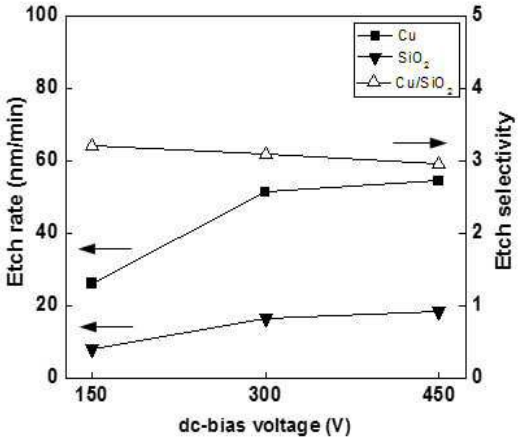
도면6


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
ICP RF power (W)
100
80
60
40
20
0
5
4
3
2
1
0
300
500
700

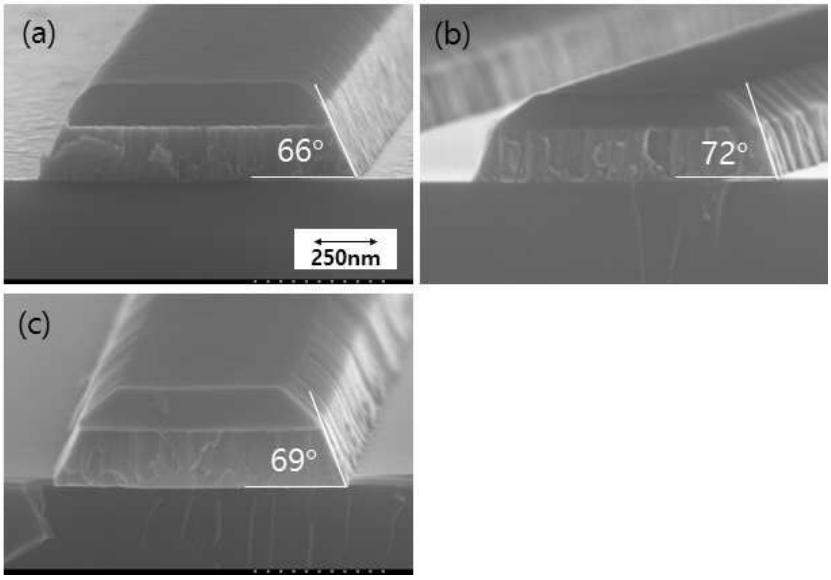
도면7


(a)
69°
250nm
(b)
72°
(c)
73°

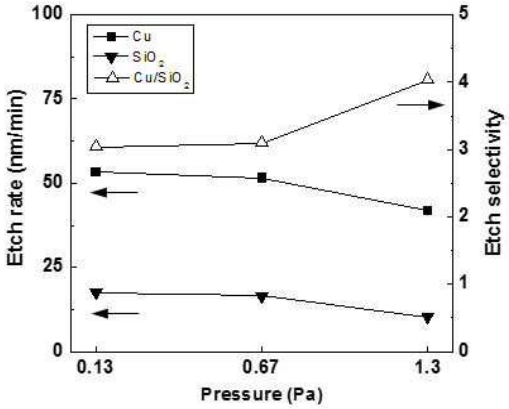
도면8


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
dc-bias voltage (V)
100
80
60
40
20
0
5
4
3
2
1
0
150
300
450

도면9


(a)
66°
250nm
(b)
72°
(c)
69°

도면10


Cu
SiO2
Cu/SiO2
Etch rate (nm/min)
Etch selectivity
Pressure (Pa)
0.13
0.67
1.3
0
25
50
75
100
0
1
2
3
4
5

도면11

