

# 유기 킬레이터 물질의 고밀도 플라즈마를 이용한 구리 박막의 나노미터 스케일 식각

이지수, 임은택, 차문환, 박성용, 정지원 

인하대학교 화학공학과

## Nanometer-Scale Etching of Copper Thin Films Using High Density Plasma of Organic Chelator Material

Ji Soo Lee, Eun Taek Lim, Moon Hwan Cha, Sung Yong Park, and Chee Won Chung  
Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received November 2, 2020; Revised December 17, 2020; Accepted January 6, 2021)

**Abstract:** Inductively coupled plasma reactive ion etching (ICP-RIE) of copper thin films patterned with SiO<sub>2</sub> hard masks was carried out using piperidine/O<sub>2</sub>/Ar gas mixture. The etch rate, etch selectivity, and etch profile of copper thin films were investigated by varying gas concentration in piperidine/O<sub>2</sub>/Ar gas mixture. In addition, the etch parameters including ICP RF power, DC-bias voltage to substrate, and process pressure were varied to examine the etch characteristics. X-ray photoelectron spectroscopy and optical emission spectroscopy were employed to elucidate the etch mechanism under piperidine/O<sub>2</sub>/Ar gas chemistry. Finally, 150 nm-line patterned copper thin films were successfully etched using piperidine/O<sub>2</sub>/Ar etch gas under the optimized etch conditions.

**Keywords:** Copper, Inductively coupled plasma reactive ion etching, Piperidine, Oxygen, Low temperature etching, SiO<sub>2</sub> hard mask

### 1. 서론

반도체 소자의 배선재료로 알루미늄이 주로 사용되었으나 알루미늄은 전자 이주 현상(electromigration phenomena, EM)이 크고 높은 전류 밀도에 대한 내구성이 낮아 배선재료로 알루미늄은 적합하지 않다 [1,2]. 구리는 알루미늄 배선과 비교하여 전자 이주 현상이 적고 비저항이 낮기 때문에 알루미늄보다 더 우

수한 금속 배선 물질이다 [3,4]. 그러나 구리는 미세 패턴에 필요한 건식 식각 공정이 현재로서는 불가하여 damascene 공정을 사용하여 구리에 대한 미세 패턴을 실시하고 있다. Damascene 공정은 절연 박막을 증착하고 그 위에 식각을 진행하여 패턴을 형성시킨 후에 전기도금 방법을 사용하여 구리 박막을 증착하고 화학적 기계적 평탄화(chemical mechanical polishing)를 사용하여 구리의 배선을 만드는 공정으로써, 전체 공정과정이 복잡한 고비용의 공정이다 [5-7]. 그러나 소자의 임계치수가 수십 나노미터 이하로 감소함에 따라 구리 interconnects는 size effect에 의해 구리의 전기적 특성이 악화된다. 즉, 구리의 결정 입계와 측면에서의 전자 산란으로 인하여 구리의 우수한 특성을

✉ Chee Won Chung; cwchung@inha.ac.kr

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

열화시킨다. 전기 도금 시에 사용되어야 하는 TiN 박막은 소자의 임계치수가 감소되어도 비례하여 감소될 수가 없기 때문에 구리 배선의 전체적인 저항이 증가하게 되어 더 이상 구리 배선의 장점을 이용할 수 없게 된다 [8,9]. 따라서 차세대 반도체 소자의 집적을 위하여 나노미터 수준으로 패터닝된 구리 배선의 건식 식각이 필요하다.

초기의 구리의 건식 식각은 할로겐계 가스( $\text{Cl}_2$ , HBr,  $\text{SiCl}_4$ )들을 사용하여 연구되었다 [10-12]. 그러나 구리 박막은 할로겐계 물질들과 반응하여 할로겐 화합물들을 생성되는데, 이들은 주로 비휘발성이며 고온 공정으로 제거하거나 HCl 용액으로 습식 공정을 적용하여 제거해야 했다. 그 후,  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Ar}$ , 알코올계들의 혼합가스가 적용되어 구리 식각 연구가 진행되었으며 [13-15], 최근에는 사슬형 유기 킬레이터 물질인 에틸렌디아민(ethylenediamine)/Ar을 이용하여 구리 박막의 식각이 수행된 보고가 있었다 [16]. 이러한 유기 킬레이터 물질은 구리에 대한 열역학적, 속도론적 친화성이 좋고 플라즈마에서 높은 구조적 안정성을 가지고 있다.

본 연구에서는 새로운 유기 물질인 piperidine을 적용하여 구리 박막에 대한 고밀도 플라즈마 식각을 진행하였다. 구리 박막의 식각 특성을 향상시키기 위하여, 특히 식각 프로파일을 개선하기 위하여 첨가제로  $\text{O}_2$  가스를 사용하였다. Piperidine과 첨가제의 농도와 식각 변수 변화에 따른 기본적인 식각 특성들이 조사되었으며 여러 가지 분석 방법을 통하여 구리의 식각 메커니즘을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

DC 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 실리콘 웨이퍼 위에 점착층(adhesion layer) 역할을 하는 30 nm 두께의 Ti 박막이 증착되었고 그 위에 150 nm 두께의 구리 박막이 증착되었다.

구리 박막 위에 패터닝을 하기 위하여 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition)법을 이용하여  $\text{SiO}_2$  박막을 증착하여 하드 마스크로 이용하며 포토리소그래피 공정을 적용하여 감광제(photoresist, PR) 위에 패터닝이 구현되었다. 패터닝은 300 nm 피치와 150 nm 라인 array로 구성되어 있으며, 패터닝된 PR을 이용하여  $\text{SiO}_2$  하드 마스크 박막은  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$  혼합가스와 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각법(ICP-RIE)을 사용

하여 식각되었다. 그 후에,  $\text{SiO}_2$  하드 마스크로 패터닝된 구리 박막은 piperidine/Ar, piperidine/ $\text{O}_2$ /Ar 혼합가스를 사용하여 ICP-RIE에 의하여 식각이 수행되었다.

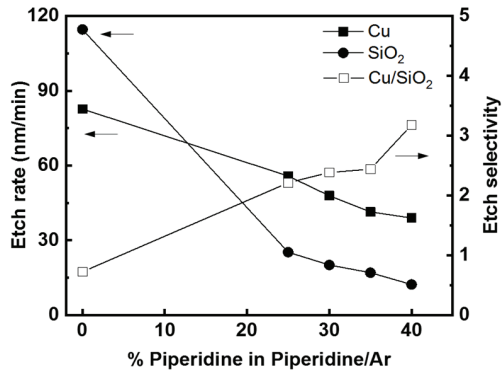
본 실험에 사용된 ICP-RIE 식각 장비는 체임버 상부에 있는 코일에 13.56 MHz의 RF 전력장치(RF GENERATOR, COMET, Switzerland)로 인가하였고, DC-바이어스 전압을 조절하기 위하여 기판에는 12.56 MHz의 RF 전력장치로 인가하였다. 실험 전 체임버 기저 압력은 mechanical 펌프와 turbo molecular 펌프를 사용하여  $3\sim 5 \times 10^{-4}$  Pa로 유지되었다. 저온 공정을 수행하기 위해 기판과 susceptor 사이에 He 가스를 충전하고 susceptor는 냉각 장치의 저온 유체를 이용하여 기판의 온도를 10~14°C로 유지하였다.

구리 박막의 식각 특성을 조사하기 위해 piperidine/Ar, piperidine/ $\text{O}_2$ /Ar 혼합가스에서 가스의 농도를 변화하여 식각이 진행되었다. 식각 조건은 30 sccm의 전체 가스 유량, 500 W의 ICP RF 전력, 300 V의 DC-바이어스 전압, 0.67 Pa의 공정 압력으로 고정하였다.  $\text{SiO}_2$  하드 마스크와 구리 박막의 식각 속도는 박막 두께 측정기(P-1, KLA Tencor, USA)로 측정되었고, 식각 프로파일은 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM, Hitachi SU 8010, Japan)으로 관찰되었다. 식각 변수들인 ICP RF 전력, DC-바이어스 전압, 공정 압력을 변화하여 식각 특성들이 관찰되었다. 플라즈마 내의 활성 종들은 광학 발광 분석법(optical emission spectroscopy, OES)을 이용해 조사되었고, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)들을 적용하여 구리 박막의 식각 메커니즘을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 piperidine/Ar에서 piperidine 가스의 농도 변화에 대한 구리 박막 및  $\text{SiO}_2$  하드 마스크의 식각 속도 그리고  $\text{SiO}_2$  하드 마스크에 대한 구리 박막의 식각 선택도를 나타낸 것이다. Piperidine 가스의 농도가 40%까지 증가함에 따라 구리 박막과  $\text{SiO}_2$ 의 식각 속도는 감소하였고,  $\text{SiO}_2$ 의 식각 속도의 감소가 구리 박막의 식각 속도 감소보다 더 크기 때문에  $\text{SiO}_2$ 에 대한 구리 박막의 식각 선택도는 오히려 증가하였다. 즉, piperidine의 첨가로 구리 박막의 식각 속도는 크게 감소되었지만  $\text{SiO}_2$  마스크에 대한 구리 박막의 식각 선택도는 크게 증가된 것을 알 수 있다.

그림 2는 piperidine/Ar에서 piperidine 가스의 농

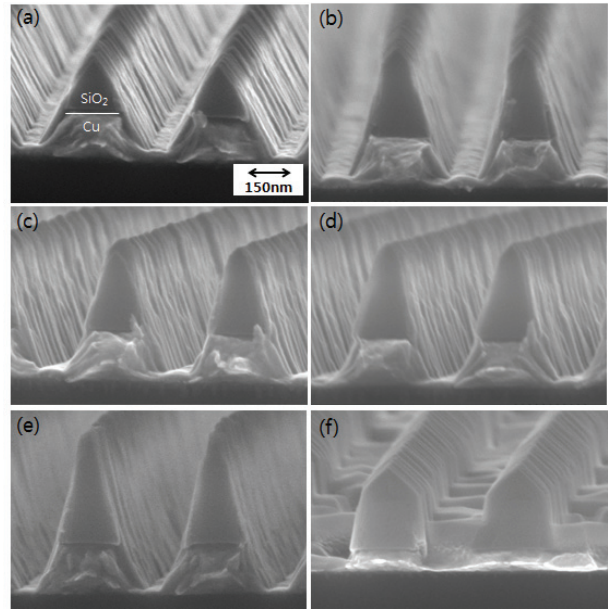


**Fig. 1.** Etch rates of Cu thin films and SiO<sub>2</sub> hard mask, and etch selectivities of Cu films to SiO<sub>2</sub> as a function of piperidine concentration in piperidine/Ar gas. Etch conditions: 500 W ICP RF power, 300 V DC-bias voltage and 0.67 Pa process pressure.

도 변화에 대하여 식각된 구리 박막들의 SEM 사진들이다. Ar 가스만을 이용하여 식각된 구리 박막의 식각 프로파일은 측면에 구리 재증착이 많이 발생한 것이 관찰된다. 이는 Ar 이온의 스퍼터링 효과에 의하여 물리적 식각 메커니즘에 기인하는 것이다. Piperidine 가스의 농도가 증가함에 따라서 식각 프로파일의 경사각이 높아지고 측면의 구리 재증착 및 화합물이 감소하는 것이 관찰된다. 50% piperidine의 농도에서 식각된 구리 박막의 식각 프로파일로부터 SiO<sub>2</sub> 위에 고분자층이 형성되는 것이 관찰된다. 40% piperidine/Ar에서 가장 우수한 식각 프로파일을 얻었으며 50% 이상의 piperidine의 농도에서는 식각이 진행되지 않고, 오히려 구리 박막과 SiO<sub>2</sub> 위에 고분자 물질이 증착되거나 비휘발성 식각 부산물이 생성되어 증착되는 것으로 판단된다.

그림 3은 40% piperidine/Ar에서 O<sub>2</sub> 가스의 첨가에 대한 구리 박막의 식각 속도 및 SiO<sub>2</sub>의 식각 속도 그리고 SiO<sub>2</sub>에 대한 구리 박막의 식각 선택도를 나타낸 것이다. O<sub>2</sub> 가스를 첨가함에 따라 구리 박막의 식각 속도는 감소한 반면 40% piperidine/Ar에 O<sub>2</sub> 가스를 첨가했을 때에는 SiO<sub>2</sub> 식각 속도의 큰 변화가 관찰되지 않았으며 SiO<sub>2</sub>에 대한 구리 박막의 식각 선택도는 약 2까지 증가하였다.

그림 4는 40% piperidine/Ar에서 O<sub>2</sub>의 농도 변화에 대하여 식각된 구리 박막들의 SEM 사진들이다. 5~10% 정도의 적은 양의 O<sub>2</sub> 가스가 첨가되었을 경우에는 40% piperidine/Ar 가스에서 식각된 프로파일보다 경사각

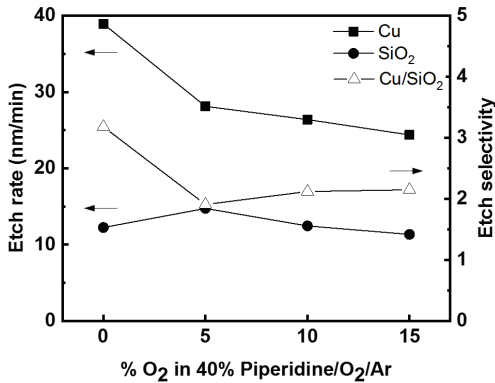


**Fig. 2.** FESEM micrographs of Cu films etched in (a) pure Ar, (b) 25% piperidine/Ar, (c) 30% piperidine/Ar, (d) 35% piperidine/Ar, (e) 40% piperidine/Ar, and (f) 50% piperidine/Ar. Etch conditions: 500 W ICP RF power, 300 V DC-bias voltage and 0.67 Pa process pressure.

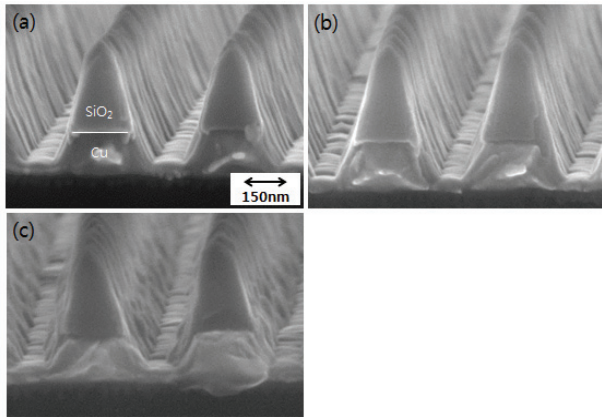
이 증가하고, 구리 재증착이 감소하였음을 알 수 있었다. 이것은 piperidine의 식각 과정에서 산소가 포함된 식각 부산물을 생성하거나 C-H-O를 포함한 고분자 생성물을 형성하여 스퍼터링에 의하여 쉽게 제거되도록 도와주는 역할을 하는 것으로 판단된다. 반면, O<sub>2</sub> 가스의 비율이 15% 이상 증가하면 과잉의 산소가 구리의 표면 반응을 방해하거나, Ar의 스퍼터링 효과가 감소하여 piperidine에 의한 구리 박막과의 반응이 감소한 것으로 판단된다.

다음 단계로서 ICP RF 전력, DC-바이어스 전압, 공정 압력을 포함하는 식각 변수들을 변화하여 구리 박막의 식각 특성 및 식각 프로파일에 대하여 조사하였다. 표준 식각 조건으로는 500 W의 ICP RF 전력, 300V의 DC-바이어스 전압, 0.67 Pa의 공정 압력과 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar의 가스 농도가 선택되었다.

그림 5(a)는 ICP RF 전력 변화에 따른 식각 속도 및 식각 선택도를 나타낸 것이다. DC-바이어스 전압은 300 V, 공정 압력은 0.67 Pa로 고정되었다. 300 W의 ICP RF 전력에서는 식각이 되지 않고 구리 박막 표면에 증착이 되어 식각 속도를 측정할 수 없었다. 반면

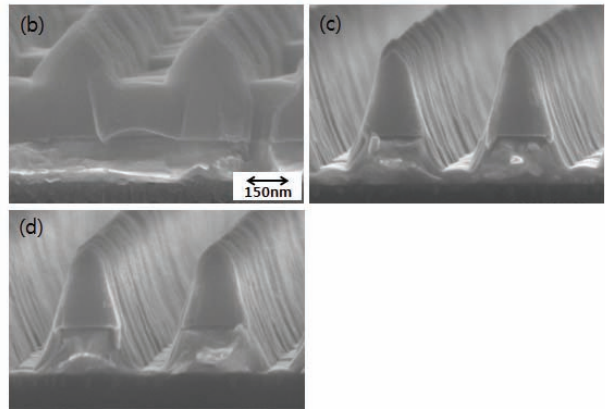
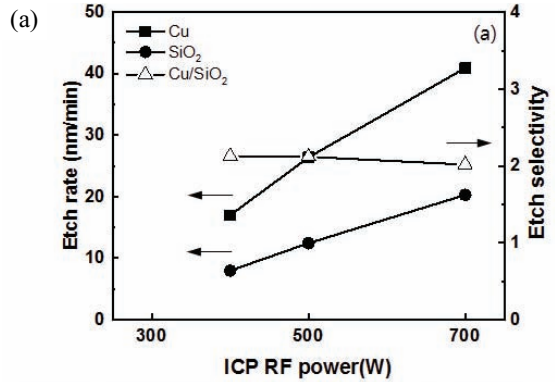


**Fig. 3.** Etch rates of Cu thin films and SiO<sub>2</sub> hard mask, and etch selectivities of Cu films to SiO<sub>2</sub> as a function of oxygen concentration in 40% piperidine/O<sub>2</sub>/Ar gas. Etch conditions: 500 W ICP RF power, 300 V DC-bias voltage and 0.67 Pa process pressure.



**Fig. 4.** FESEM micrographs of Cu films etched in (a) 40% piperidine/5% O<sub>2</sub>/Ar, (b) 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar, and (c) 40% piperidine/15% O<sub>2</sub>/Ar. Etch conditions: 500 W ICP RF power, 300 V DC-bias voltage and 0.67 Pa process pressure.

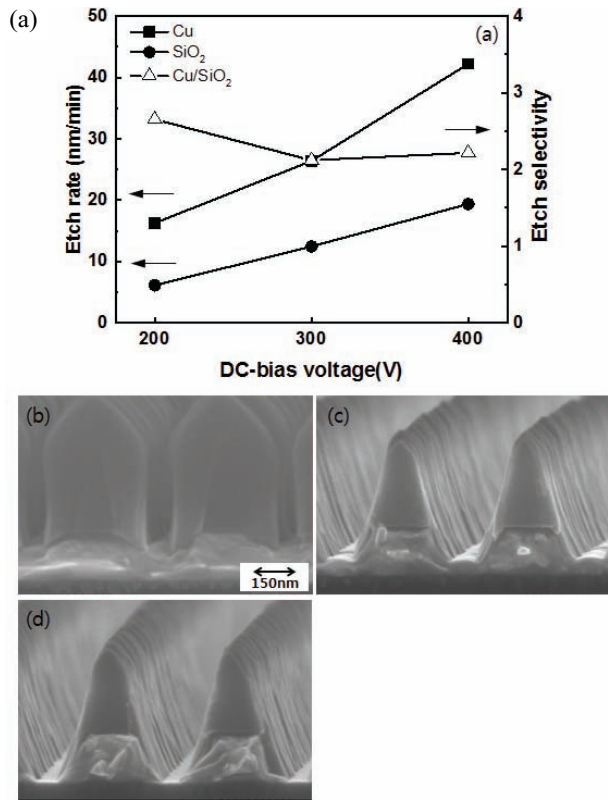
에 700 W에서는 구리 박막 및 SiO<sub>2</sub> 식각 속도가 크게 증가하였고, 식각 선택도는 큰 변화가 없었다. 이는 RF 전력이 증가함에 따라 플라즈마 내부에서 여러 가지 활성종이 증가하여 식각 속도가 증가됨을 알 수 있었다. 그림 5(b)~(d)는 각각 300 W, 500 W, 700 W의 ICP RF 전력에서 식각된 구리 박막의 SEM 사진들이다. RF 전력이 300 W일 때, 감소된 플라즈마 밀도에 의하여 플라즈마 내부에서 활성종과 이온의 양이 감소하여 구리 표면 반응이나 스퍼터링 효과는 감소하고 오히려 C-H를 포함한 고분자층이 형성되어 식각이 되지 않은 것으로 판단된다. 반면 700 W에서는 플라즈



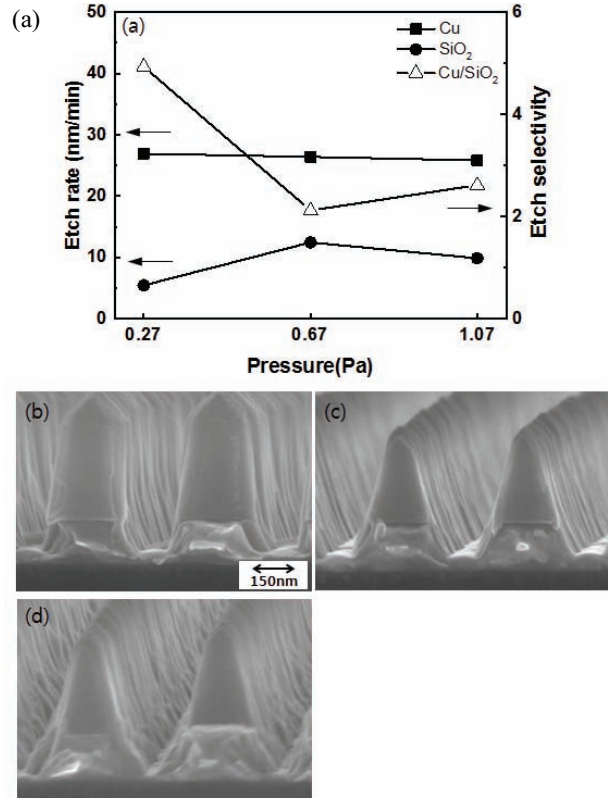
**Fig. 5.** (a) Etch rates of Cu thin films and SiO<sub>2</sub> hard mask, and etch selectivities of Cu films to SiO<sub>2</sub> as a function of ICP RF power. FESEM micrographs of Cu films etched in (b) 300 W, (c) 500 W, and (d) 700 W. Etch conditions: 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar, 300 V DC-bias voltage and 0.67 Pa process pressure.

마 밀도가 증가하여 플라즈마 내부에서 활성종과 이온들이 많아 높은 식각 속도를 갖지만 500 W보다 구리 박막 측면에 구리 재증착물이 다소 증가한 것으로 관찰되었다. ICP RF 전력 변화에서는 기존 500 W에서 가장 우수한 프로파일을 보여주었다.

그림 6(a)는 DC-바이어스 전압에 따른 식각 속도 및 식각 선택도를 나타낸 것이다. DC-바이어스 전압이 200 V에서 400 V로 증가함에 따라 구리 박막의 식각 속도는 크게 증가하였으며, SiO<sub>2</sub>의 식각 속도는 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 그림 6(b)~(d)는 각각 200 V, 300 V, 400 V의 DC-바이어스에서 식각된 구리 박막들의 SEM 사진들이다. 300 V에서 식각된 구리 박막과 400 V에서 식각된 구리의 식각 경사도는 약 70°에서 75°로 프로파일이 다소 개선되는 것이 관찰되었다. 이는 DC-바이어스 전압이 증가함에 따라 플



**Fig. 6.** (a) Etch rates of Cu thin films and SiO<sub>2</sub> hard mask, and etch selectivities of Cu films to SiO<sub>2</sub> as a function of DC-bias voltage. FESEM micrographs of Cu films etched in (b) 200 V, (c) 300 V, and (d) 400 V. Etch conditions: 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar, 500 W ICP RF power and 0.67 Pa process pressure.



**Fig. 7.** (a) Etch rates of Cu thin films and SiO<sub>2</sub> hard mask, and etch selectivities of Cu films to SiO<sub>2</sub> as a function of process pressure. FESEM micrographs of Cu films etched in (b) 0.27 Pa, (c) 0.67 Pa, and (d) 1.07 Pa. Etch conditions: 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar, 500 W ICP RF power and 300 V DC-bias voltage.

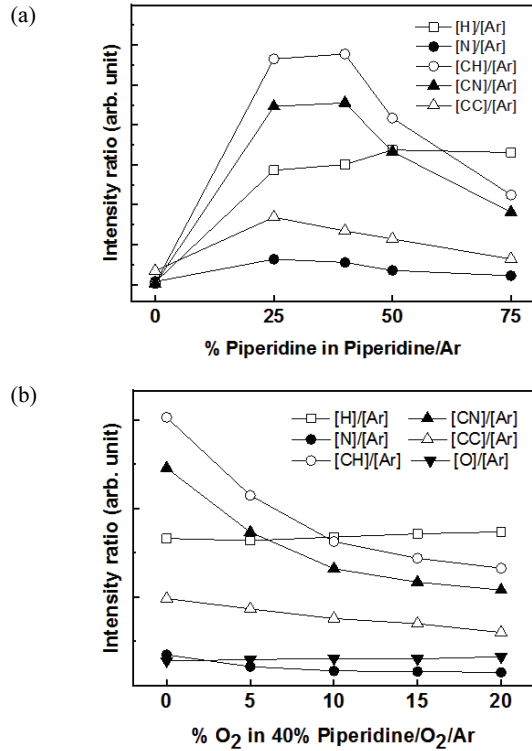
라즈마 내의 이온들이 기판에 충돌하는 에너지가 증가하여 식각 이방성이 개선된 것으로 판단된다.

그림 7(a)는 공정 압력의 변화에 따른 식각 속도 및 식각 선택도를 나타낸 것이다. 공정 압력이 증가함에 따라 구리 박막의 식각 속도는 큰 변화가 없었으며, 0.27 Pa에서는 SiO<sub>2</sub> 식각 속도의 뚜렷한 감소를 확인할 수 있었으며 그 결과 가장 높은 식각 선택도가 관찰되었다. 그림 7(b)~(d)는 각각 0.27 Pa, 0.67 Pa, 1.07 Pa의 공정 압력에서 식각된 구리 박막들의 SEM 사진들이다. 공정 압력이 1.07 Pa에서 0.27 Pa로 감소함에 따라서 식각 프로파일이 개선됨을 알 수 있었다. 낮은 압력에서 플라즈마의 밀도는 감소하는 반면, 활성종의 평균 자유 행로가 늘어남에 따라 플라즈마 내의 활성종과 이온이 더 효율적으로 구리로 접근하게 된다. 결과적으로 공정 압력의 변화에 따라서 활성종의 건

평균 자유 행로가 높은 플라즈마 밀도보다 더 큰 영향을 미치며, 이로 인해 화학적 식각 및 물리적 식각 효과의 영향이 증가하여 식각 선택도가 높아졌으며 식각 프로파일도 개선된 것으로 판단된다.

그림 8(a)는 piperidine/Ar 가스 농도의 변화에 따른 플라즈마 내의 Ar 가스에 대한 각 종들의 비율을 나타낸다. [CN]과 [CH]는 piperidine 가스 농도가 40%까지 증가함에 따라 증가하고 가장 높은 강도를 나타내지만 40%를 초과하면 감소하였다. 이러한 결과는 그림 2의 40% piperidine/Ar에서 우수한 식각 프로파일을 확보할 수 있는 이유라고 판단된다 [16]. 농도가 40%를 초과하면 오히려 식각 체임버 벽과 구리 박막 위에 고분자가 형성되어 증착되는 현상을 확인할 수 있었다.

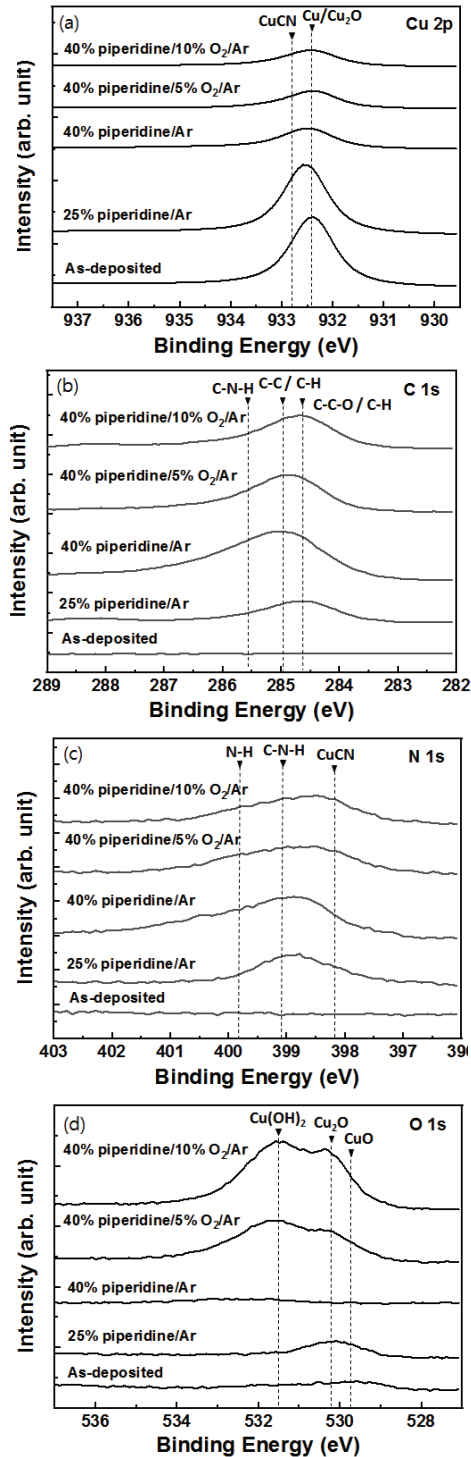
그림 8(b)는 40% piperidine/O<sub>2</sub>/Ar에서 O<sub>2</sub> 농도의



**Fig. 8.** OES analysis of the plasmas produced from various (a) piperidine/Ar and (b) 40% piperidine/O<sub>2</sub>/Ar gas mixtures as a function of the oxygen concentration Intensity ratio to Ar. Etch conditions: 500 W ICP RF power, 300 V DC-bias voltage and 0.67 Pa process pressure.

변화에 따라서 플라즈마 내의 Ar 가스에 대한 각 종들의 비율을 나타낸다. [CN]과 [CH]는 O<sub>2</sub> 농도가 20%까지 증가함에 따라 감소하는 반면 [O]의 양은 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 그림 4의 40% piperidine/Ar에서 얻은 식각 프로파일보다 10% O<sub>2</sub>를 소량 첨가하였을 때 다소 개선된 프로파일이 확보되는 것과 관련이 있다. CuCN 화합물의 형성 외에 구리 산화물을 형성하여 식각 프로파일이 개선된 것으로 판단된다.

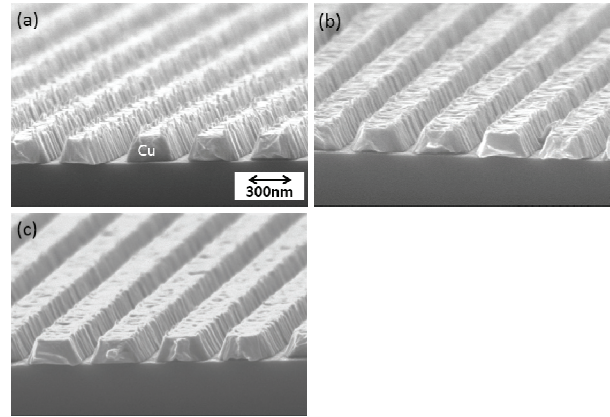
그림 9는 piperidine/Ar과 piperidine/O<sub>2</sub>/Ar 플라즈마들을 이용하여 식각된 구리표면에서 XPS의 (a) Cu 2p, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s에 대한 narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. 그림 9(a)에서 식각 전 구리에 대한 피크는 구리와 구리산화물이 932.6 eV와 932.4 eV의 결합에너지에서 관찰된다 [17]. 25% piperidine/Ar과 40% piperidine/Ar에서 식각된 구리 박막의 표면에서는 식각 전 시료에 비하여 피크가 왼쪽으로 약간 이동하였다. 이는 piperidine/Ar 플라즈마 내의 활



**Fig. 9.** XPS narrow scan spectra of (a) Cu 2p, (b) C 1s, (c) N 1s, and (d) O 1s of the as-deposited Cu thin films and Cu thin films etched using 25% piperidine/Ar, 40% piperidine/Ar, 40% piperidine/5% O<sub>2</sub>/Ar and 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar. Etch conditions: 500 W ICP RF power, 300 V DC-bias voltage and 0.67 Pa process pressure.

성종과 구리가 반응하여 구리 박막에 CuCN이 형성되면서 932.8 eV로 이동한 것으로 판단된다 [18]. 40% piperidine/5% O<sub>2</sub>/Ar과 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar 가스에서 식각된 경우에는 피크가 다시 오른쪽으로 이동하였고 피크의 강도가 감소하였다. 이는 산소 가스 첨가에 따라 구리 박막 표면에 구리산화물의 생성이 증가하고 C-C/C-H를 포함하는 고분자막이 형성되어 피크의 크기가 감소된 것으로 사료된다. 그림 9(b)에서는 40% piperidine/Ar 가스에서 식각된 구리 박막의 표면에서 C-C-O 또는 C-H를 포함한 고분자 화합물이 284.6 eV에서 관찰되고, C-C 또는 C-H를 포함한 화합물이 285.0 eV에서 관찰된다. 그리고 C-N-H 결합을 포함한 화합물은 285.5 eV에서 관찰된다 [18,21,22]. 또한 산소가 첨가됨으로써 구리 산화물들이 형성되어 구리 피크가 오른쪽으로 약간 이동하였다. 그림 9(c)의 25% piperidine/Ar 가스에서 식각된 구리에서는 399 eV에서 작은 피크가 관찰되었다. 그러나 40% piperidine/Ar 가스에서 식각된 구리 박막의 표면에서 C-N 결합을 포함한 CuCN 화합물이 398.2 eV에서 그리고 N-H를 포함하는 화합물은 399.8 eV에서 관찰된다 [19,20]. 40% piperidine/5% O<sub>2</sub>/Ar와 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar 가스에서 식각된 구리 박막의 표면에서도 N-H와 C-N-H를 포함하는 물질들의 양이 다소 감소한 것을 알 수 있다. 그림 9(d)에서 식각 전 구리 박막의 표면에서 자연산화로 인하여 CuO 피크가 529.7 eV의 결합에너지에서 관찰되고, 또한 25% piperidine/Ar 가스에서 식각된 구리 박막의 표면에서도 노출된 구리에서 자연산화로 인하여 CuO 피크가 관찰된다 [23]. 40% piperidine/5% O<sub>2</sub>/Ar에서 식각된 구리의 표면에서는 Cu(OH)<sub>2</sub>와 Cu<sub>2</sub>O가 531.2 eV와 530.2 eV에서 작은 피크로 관찰되고, 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar 가스에서 식각된 구리의 표면에서는 Cu(OH)<sub>2</sub>와 Cu<sub>2</sub>O가 더 큰 피크로 관찰된다 [17]. 그림 9(b)에서 산소 가스 첨가로 인하여 플라즈마 내의 [O]와 [H]가 증가하여 Cu(OH)<sub>2</sub>와 Cu<sub>2</sub>O가 더 많이 관찰되었다. 이렇게 형성된 구리산화물이 물리적 스퍼터링에 의해 쉽게 제거되어 개선된 식각 프로파일을 보여주었다.

그림 10은 40% piperidine/Ar에서 O<sub>2</sub> 가스의 농도 변화에 의하여 식각된 구리 박막들을 buffered oxide etch (BOE)용액을 사용하여 SiO<sub>2</sub> 마스크를 제거한 후에 구리의 라인 패턴들에 대한 SEM 사진들이다. 그림 10(a)에서는 40% piperidine/Ar에서 식각된 구리 박막은 측면에 식각 부산물들이 형성된다. 그림 10(b)에서는 5% O<sub>2</sub>를 첨가하여 구리 박막의 측면에 식각 부



**Fig. 10.** FESEM micrographs of Cu films etched in (a) 40% piperidine/Ar, (b) 40% piperidine/5% O<sub>2</sub>/Ar and (c) 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar, followed by the removal of SiO<sub>2</sub> hard mask using wet treatment. Etch conditions: 500 W ICP RF power, 300 V DC-bias voltage and 0.67 Pa process pressure.

산물이 감소된 것은 관찰되나 아직도 구리 라인 패턴 위로 약간의 식각 부산물이 생성된 것이 확인된다. 그러나 그림 10(c)에서는 10% O<sub>2</sub> 가스가 첨가되어 구리 박막의 측면에 식각 부산물들이 완전히 제거된 것이 관찰된다. 결론적으로 piperidine/O<sub>2</sub>/Ar 가스에서 최적의 가스 농도비와 식각공정 조건들을 설정하여 구리 식각을 수행할 때, 구리의 재증착 물질이나 식각 부산물 없이 우수한 이방성을 갖는 구리 박막의 라인 패턴으로 식각이 가능하다는 결론에 도달하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 ICP-RIE 식각 장비를 이용하여 구리 박막이 식각되었고 piperidine/Ar 가스의 농도와 O<sub>2</sub> 가스의 농도를 변화하여 SiO<sub>2</sub> 하드 마스크로 패턴 된 구리 박막의 식각 특성을 연구하였다. Piperidine/Ar 가스에서 piperidine의 농도가 증가하면 식각된 구리 박막의 식각 경사도가 증가하여 40% piperidine/Ar 가스에서 가장 좋은 식각 프로파일을 얻었다. 40% piperidine/Ar 가스에 O<sub>2</sub> 가스를 첨가하면 식각된 구리 박막 옆면에 생성되는 재증착 물질이 감소하여 40% piperidine/10% O<sub>2</sub>/Ar 가스에서 우수한 식각 프로파일을 얻었다.

ICP RF 전력과 DC-바이어스 전압이 증가할수록 구리 박막의 식각 속도는 증가하였으며 공정압력의 변화에 대하여는 큰 변화를 보이지 않았다. 구리 박막의

식각 프로파일은 표준 식각조건으로 선택된 500 W의 ICP RF 전력, 300 V의 DC-바이어스 전압, 0.67 pa의 공정 압력에서 우수한 식각 프로파일을 보여주었고, 400 V의 DC-바이어스 전압에서 조금 더 개선된 식각 프로파일을 보여주었다.

OES 분석에서는 piperidine/Ar 플라즈마 내에서 [CN]과 [CH]의 생성이 확인되어 구리 박막과 반응하여 우수한 식각 프로파일을 얻을 수 있는 것으로 판단된다. Piperidine/Ar 가스에서 식각된 구리 박막의 XPS 분석에서는 구리 박막과 반응하여 CuCN 화합물과 C-N-H와 C-C/C-H를 포함하는 물질의 생성 및 고분자층의 형성에 의하여 식각되는 것을 알 수 있었다. 또한, 이때 O<sub>2</sub> 가스의 첨가로 인하여 과량으로 형성되는 구리의 재증착물을 줄이는 것으로 이해된다. 최종적으로, 약 150 nm 라인 패턴 된 구리 박막의 건식 식각이 성공적으로 이루어졌으며 piperidine/O<sub>2</sub>/Ar 가스는 구리 박막의 식각 가스로 유망하며 추가적인 연구를 통하여 극미세 패턴의 식각이 가능하리라 예상된다.

#### ORCID

Chee Won Chung <https://orcid.org/0000-0002-6729-9380>

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(10080450)와 KSRC 지원 사업인 미래반도체소자 원천기술개발사업의 연구결과로 수행되었고, 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임.

#### REFERENCES

- [1] M. T. Bohr, *Solid State Technol.*, **39**, 105 (1996).
- [2] B. Li, T. D. Sullivan, T. C. Lee, and D. Badami, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 365 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2003.11.004>]
- [3] N. Awaya and Y. Arita, *J. Electron. Mater.*, **21**, 959 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02684203>]
- [4] A. Jain, T. T. Kodas, R. Jairath, and M. J. Hampden-Smith, *J. Vac. Sci. Technol., B: Nanotechnol. Microelectron.: Mater., Process., Meas., Phenom.*, **11**, 2107 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.586550>]
- [5] S. P. Murarka and S. W. Hymes, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **20**, 87 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1080/10408439508243732>]
- [6] S. Lee and Y. Kuo, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, G524 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1392324>]
- [7] O. J. Kwon, S. K. Cho, and J. J. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 141 (2009).
- [8] P. A. Tamirisa, G. Levitin, N. S. Kulkarni, and D. W. Hess, *Microelectron. Eng.*, **84**, 105 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.08.012>]
- [9] S. Rakheja, S. C. Chang, and A. Naeemi, *IEEE Trans. Electron Devices*, **60**, 3913 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TED.2013.2282615>]
- [10] K. Ohno, M. Sato, and Y. Arita, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 4089 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1837341>]
- [11] B. J. Howard and C. Steinbrüchel, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 914 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.106299>]
- [12] S. Lee and Y. Kuo, *Thin Solid Films*, **457**, 326 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.011>]
- [13] F. Wu, G. Levitin, and D. Hess, *ECS Trans.*, **33**, 157 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3501042>]
- [14] E. T. Lim, J. S. Ryu, J. S. Choi, and C. W. Chung, *Vacuum*, **167**, 145 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.05.046>]
- [15] J. S. Ryu, E. T. Lim, J. S. Choi, and C. W. Chung, *Thin Solid Films*, **672**, 55 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.042>]
- [16] M. H. Cha, E. T. Lim, S. Y. Park, J. S. Lee, and C. W. Chung, *Vacuum*, **181**, 109421 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109421>]
- [17] M. C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.*, **49**, 1325 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.6239>]
- [18] E. Cano, J. M. Bastidas, J. L. Polo, and N. Mora, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B431 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1404968>]
- [19] A. Cano, Y. Avila, M. Avila, and E. Reguera, *J. Solid State Chem.*, **276**, 339 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.021>]
- [20] G. C. Allen, F. Sorbello, C. Altavilla, A. Castorina, and E. Ciliberto, *Thin Solid Films*, **483**, 306 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.062>]
- [21] G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database* (John Wiley & Sons, New York, 1992) p. 182.
- [22] M. Barber, J. A. Connor, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. Schwarz, and M. Stacey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **69**, 551 (1973). [DOI: <https://doi.org/10.1039/F29736900551>]
- [23] S. S. Chang, H. J. Lee, and H. J. Park, *Ceram. Int.*, **31**, 411 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.05.027>]