

BCl₃/Ar 플라즈마에 Cl₂ 가스 첨가에 따른 TiN 박막의 식각 특성

Etch Characteristics of TiN Thin Film with Addition Cl₂ Gas in BCl₃/Ar Plasma

엄두승¹, 우종창¹, 김동표¹, 김창일^{1,a}

(Doo-Seung Um¹, Jong-Chang Woo¹, Dong-Pyo Kim¹, and Chang-Il Kim^{1,a})

Abstract

In this study, the investigations of the TiN etching characteristics were carried out with addition of Cl₂ gas in an inductively coupled BCl₃-base plasma system. Dry etching of the TiN was studied by varying the etching parameters including Cl₂ gas addition ratio, RF power, DC-bias voltage and pressure. The etch rate of TiN thin film was maximum when the Cl₂ gas addition flow was 2 sccm with fixed other conditions. As the RF power DC-bias voltage were increased, the etch rate of TiN thin film showed increasing tendency. BCl₃/Cl₂/Ar plasmas were characterized by optical emission spectroscopy (OES) analysis. The chemical reaction on the surface of the etched TiN films was investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Key Words : Etching, TiN, Plasma, ICP, BCl₃/Ar, Cl₂

1. 서론

반도체 소자의 속도를 높이면서, 전력소모를 줄이고, 크기도 줄이려는 노력이 다양하게 진행되고 있다. 이를 위해 트랜지스터의 크기를 줄이려는 연구가 활발하다. 트랜지스터의 크기가 줄어들면 소스와 드레인 사이의 거리가 가까워져 낮은 전압에서도 채널을 형성할 수 있어 전력소모도 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러나 게이트에 인가되는 전압 역시 낮아지기 때문에 게이트 절연층의 두께를 줄여야한다. 따라서 게이트에서의 누설전류 문제가 발생된다. 또한 게이트에 인가되는 전압이 낮아지면서 게이트 전극의 저 전도성의 문제도 발생하게 된다. 따라서 게이트 절연층으로 사용되고 있는 SiO₂를 high-k 물질들로 대체하여 집적도의 향상과 트랜지스터의 크기감소에 따른 누설 전류를 저감시키려는 연구와 poly-Si 전극을 금속전극으로 대체하여 전도성을 높이려는 연구가 진행되고 있

다. 소자의 속도를 향상시키기 위하여 배선과 배선 사이의 RC delay를 감소시킬 수 있는 low-k 물질들과 저 저항의 금속 배선에 관한 연구되고 있다. 최근에 각광 받고 있는 배선의 재료는 구리로서 알루미늄보다 저항 성분이 40 %정도 낮고, 전자이주에 대한 특성도 좋기 때문에 차세대 배선으로 주목 받고 있다. 그러나 구리는 절연층으로 쉽게 확산된다는 단점 때문에 확산방지막이 필수적이다. 최근 연구되고 있는 확산방지막은 TaN, TiN, WN 등과 같은 금속질화물들이다. TiN은 알루미늄 공정에서도 좋은 확산방지막으로 사용되고 있고 많이 연구되어온 물질이지만, 최근 high-k와 low-k의 연구가 진행되고 있는 시점에서 metal(Cu)/low-k 스택 사이의 확산방지막과 poly-silicon을 대체할 금속전극으로 사용될 수 있어 metal/high-k 스택의 지속적인 연구가 필요하다[1-4].

TiN 박막의 식각 속도의 개선을 위하여 BCl₃ 가스를 사용하였다. 이는 BCl₃ 가스가 Cl₂ 가스보다 휘발성 식각부산물을 형성하는데 유리하기 때문이다[5,6]. 본 연구에서는 BCl₃/Ar 가스 기반으로 Cl₂ 가스의 첨가에 의한 유도결합 플라즈마 시스템에서 TiN 박막과 하드마스크 물질인 SiO₂의 식각 메커니즘을 규명하고자 한다. 가스 혼합비, RF power,

1. 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221)

a. Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr

접수일자 : 2008. 10. 1

1차 심사 : 2008. 10. 22

심사완료 : 2008. 11. 14

DC-bias voltage와 공정압력에 대한 식각속도의 변화와 식각 선택비를 관찰 하였고, OES를 이용하여 BCl_3/Ar 가스에 Cl_2 를 첨가한 플라즈마의 활성종을 분석하였고, XPS를 이용하여 식각된 표면의 화학반응을 살펴보았다.

2. 실험

본 식각 실험은 유도결합 플라즈마 식각장비를 사용하여 수행되었다. 식각장비는 26 cm의 원통형 반응로로 3.5턴의 구리 코일 형태의 안테나로 구성되었다. 상부 RF 안테나와 반응로는 24 mm 두께의 석영으로 분리되어 있으며, 하부 전극은 Al_2O_3 로 anodizing 되어있다. 안테나는 플라즈마를 형성하여 라디칼과 이온의 부피 밀도를 제어하기 위하여 RF 전원을 연결하였고, 이온의 에너지를 제어하기 위하여 웨이퍼를 올릴 수 있는 하부 전극에 RF 전원을 연결하여 구성되어있다. 상부와 하부 RF 전원 모두 13.56 MHz의 주파수를 가지고 있다. 반응로는 mechanical pump와 turbo-molecular pump를 이용하여 10^{-6} Torr 이하의 진공을 유지할 수 있게 구성되었다. 위와 같은 식각장비에서 20 sccm의 BCl_3/Ar 가스에 Cl_2 가스를 첨가하며 실험을 수행하였다.

실험에 사용된 박막은 TiN/ SiO_2 /Si-substrate의 구조로 10 nm SiO_2 층과 200 nm의 TiN층으로 성장되었다. BCl_3/Ar 플라즈마의 혼합비는 260 nm/min의 최대 식각 속도를 얻는 조건인 $\text{BCl}_3(4 \text{ sccm})/\text{Ar}(16 \text{ sccm})$ 으로 고정하였다. TiN 박막은 BCl_3/Ar 가스에 Cl_2 가스 첨가량, RF power, DC-bias voltage와 공정압력의 변화에 따라 식각되었다. Depth profiler (alpha-step 500)을 사용하여 식각률을 측정하였다. OES (optical emission spectroscopy)를 이용하여 반응로 내의 플라즈마 특성을 관찰하였고, TiN 박막 표면에서의 화학적 반응을 관찰하기 위하여 식각 전후의 시료를 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 가스 비율에 따른 특성

TiN 박막은 500 W의 RF power, -100 V의 DC bias voltage, 15 mTorr의 공정압력과 40 °C의 기판온도로 고정시킨 상태에서 20 sccm의 $\text{BCl}_3(4 \text{ sccm})/\text{Ar}(16 \text{ sccm})$ 가스에 Cl_2 가스를 첨가하면서

식각되었다. 그림 1은 TiN 박막의 식각속도와 SiO_2 박막과의 식각 선택비를 나타내고 있다.

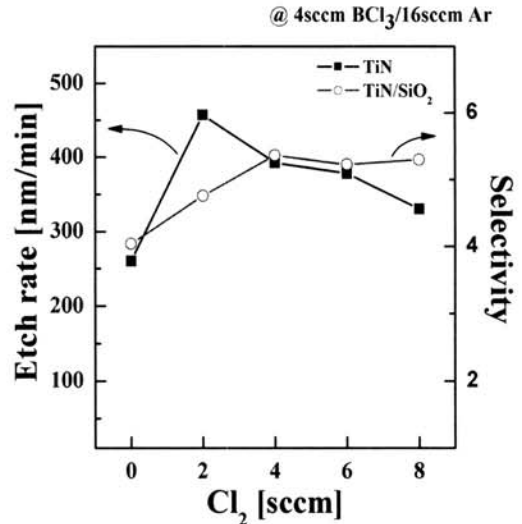


그림 1. BCl_3/Ar 가스에 Cl_2 첨가량에 따른 TiN 박막의 식각속도와 선택비.

Fig. 1. Etch rate of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO_2 as a function of adding Cl_2 gas with the BCl_3/Ar gas mixing ratio.

TiN의 식각 속도는 4 sccm의 BCl_3 와 16 sccm의 Ar 가스에 Cl_2 가스가 2 sccm 첨가된 플라즈마에서 가장 높은 식각 속도인 457.28 nm/min을 보이고 있으며, Cl_2 가스를 2 sccm 씩 증가시켰을 때 TiN의 식각 속도가 감소되었다. 플라즈마에 의한 건식 식각은 ion bombardment에 의한 물리적 식각과 화학적 반응에 의한 화학적 식각이 동시에 진행되는데, Cl_2 가 2 sccm 첨가되었을 때 Cl 계열의 라디칼들이 증가하여 보다 많은 휘발성 식각 부산물들을 형성하게 되어 식각 속도가 개선되었다고 판단된다. Cl_2 가스를 2 sccm 첨가했을 때 TiN의 식각 속도가 가장 높은 것은 BCl_3 가스와 Cl_2 가스의 비율이 2:1에서 TiN과 Cl 계열의 라디칼들이 활발하게 화학적으로 반응하였다고 사료된다. 또한 Cl_2 가스가 2 sccm 이상 첨가되었을 때 Cl 계열의 라디칼들은 더욱 증가하여 Ar^+ 이온의 유입을 방해하여 식각 속도가 감소되었다고 사료된다[7,8].

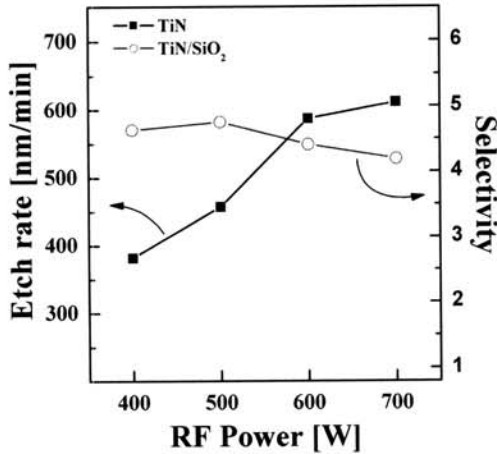


그림 2. RF power에 따른 TiN의 식각속도와 SiO₂와의 선택비.

Fig. 2. Etch rate of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO₂ as a function of RF power.

3.2 RF power에 따른 특성

그림 2는 BCl₃/Cl₂/Ar=2:1:8의 가스비율, -100 V의 DC bias voltage, 15 mTorr의 공정 압력 그리고 40 °C의 기판온도의 조건에서 RF power의 변화에 따른 식각 속도를 나타내고 있다. 그림 2에서 나타난 바와 같이, RF power가 400 W에서 700 W로 증가할수록 TiN의 식각 속도는 증가하였고, SiO₂와의 선택비는 500 W에서 4.7정도로 가장 높았다. 이것은 RF power가 증가할수록 Cl 계열의 라디칼들과 Ar 이온들의 밀도가 증가하여, 라디칼들에 의한 화학적 식각과 웨이퍼 표면으로 이동하는 이온 밀도의 증가에 의한 물리적 식각 모두에 영향을 받았다고 판단된다[9]. RF power를 500 W에서 600 W로 증가할 때 식각 속도는 가장 크게 증가하였지만, 600 W에서 700 W로 증가할 때는 TiN의 식각 속도의 증가율이 완만하였다. 이것은 RF power의 증가에 의해 많은 라디칼과 이온들이 생성되어 Ar 이온들의 평균 자유 행로에 영향을 미쳐 Ar 이온의 물리적 에너지 감소로 이어지고, Ti-N의 결합을 끊어주기 위한 충분한 이온 충격량을 생성하지 못하였기 때문이라고 사료된다. SiO₂와의 선택비는 500 W에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이 결과는 SiO₂가 TiN에 비해 화학적 식각 보다 물리적 식각에 더 많은 영향을 받았기 때문이라고 사료된다[2,10].

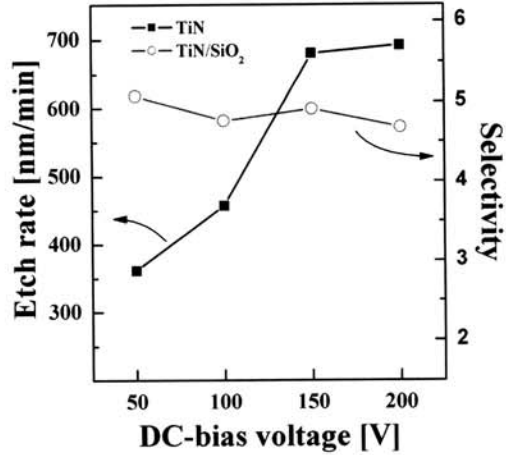


그림 3. DC bias voltage에 따른 TiN의 식각속도와 SiO₂와의 선택비.

Fig. 3. Etch rate of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO₂ as a function of DC-bias voltage.

3.3 DC-bias voltage에 따른 특성

그림 3은 DC-bias voltage의 변화에 따른 TiN 박막의 식각 속도와 SiO₂와의 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 공정 변수는 BCl₃(4 sccm)/Cl₂(2 sccm)/Ar(16 sccm)의 가스 혼합비, 500 W의 RF power, 15 mTorr의 공정압력 그리고 40 °C의 기판 온도로 고정시켰다.

그림 3에서 나타난바와 같이 DC-bias voltage가 -50 V에서 -200 V로 증가할수록 식각 속도는 361 nm/min에서 691 nm/min으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. SiO₂와의 선택비는 5에서 큰 변화가 없는 경향을 보인다. 이온화된 Ar 이온들은 양(+)극성을 지니고 있기 때문에 하부 전극에 걸리는 바이어스 전압이 커지면 이온들은 큰 에너지를 가지게 된다. 따라서 DC-bias voltage가 커질수록 Ar 이온의 운동 에너지가 증가하게 되어 물리적 스퍼터링 효과를 더욱 크게 한다. Ar 이온의 증가된 운동 에너지는 TiN 박막과 SiO₂ 박막 모두에 영향을 미치게 되기 때문에 선택비의 큰 변화가 없다고 판단된다[10,11].

3.4 공정 압력에 따른 특성

그림 4는 공정 압력에 변화에 따른 TiN 박막의 식각 속도와 SiO₂와의 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 공정 변수는 BCl₃(4 sccm)/Cl₂(2 sccm)/Ar(16

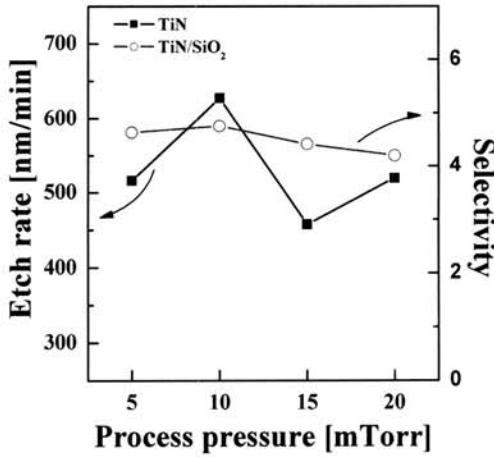


그림 4. 공정압력에 따른 TiN의 식각속도와 SiO₂와의 선택비.

Fig. 4. Etch rate of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO₂ as a function of process pressure.

sccm)의 가스 혼합비, 500 W의 RF power, -100 V의 DC-bias voltage 그리고 40 °C의 기판 온도로 고정시켰다.

10 mTorr에서 가장 높은 식각 속도를 보이고, 선택비는 5에서 거의 변하지 않았다. 공정 압력이 낮아지면 반응로 내의 이온들이 활성종 및 식각 부산물들과 충돌할 확률이 작아진다. 이로 인하여 이온들의 평균 자유 행정이 증가하여 물리적 식각을 증가시키는 경향이 있다. 하지만 너무 낮은 공정 압력에서는 라디칼들이 박막의 표면에서 반응하기 전에 배출되기 때문에 식각 속도가 낮아진 것으로 생각된다. 높은 압력에서는 Cl 계열의 라디칼들이 표면에서 반응하여 잔류하게 되므로 표면에 잔류하는 식각 부산물 층이 증가하여 식각 속도가 감소하게 된 것으로 사료된다[12].

3.5 OES 분석과 XPS 분석

그림 5는 BCl₃/Ar 가스에 Cl₂ 가스의 첨가량에 따른 플라즈마의 OES 분석 결과이다. 원소별 대표적 파장으로 Ar (750.4 nm & 415.9 nm), Cl (775 nm & 439 nm) 그리고 Cl⁺ (386.1 nm)로 선택하였다[6,8].

그림 5는 BCl₃(4 sccm)/Ar(16 sccm) 가스에 Cl₂ 가스를 2 sccm을 첨가했을 때 Ar 이온과 Cl 계열의

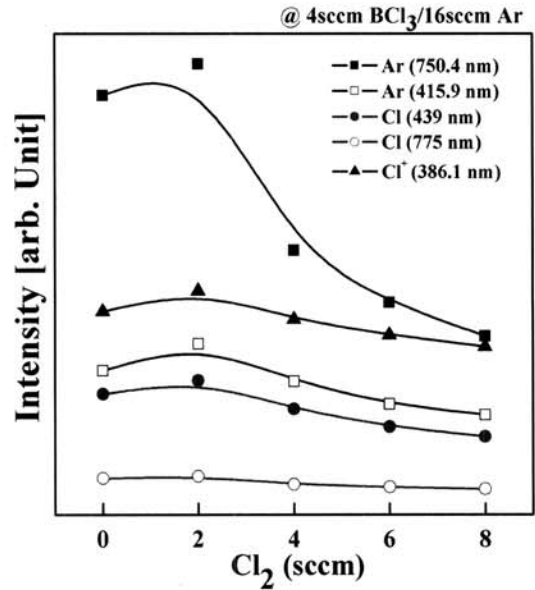


그림 5. BCl₃/Ar 가스에 Cl₂ 첨가량에 따른 Ar, Cl, Cl⁺ 파장의 강도.

Fig. 5. Intensity of wavelength of Ar, Cl and Cl⁺ as a function of Cl₂ addition to BCl₃/Ar gas mixing ratio.

피크들이 가장 강하게 나타나고 있다. 스펙트럼의 강도는 여기상태의 원소의 양이 많아질수록 증가하게 되는데, 여기상태의 원소는 전자충돌에 의해 발생된 것으로 전자의 양이 증가할수록 많아짐을 의미한다. 챔버내 전자의 증가는 이온과 라디칼의 증가를 의미하며, 식각에 필요한 활성종들이 Cl₂ 가스가 2 sccm 첨가되었을 때 가장 많다는 것을 의미한다[8,13-16]. 이 결과는 그림 1의 결과와 유사한 경향성을 나타내며, TiN 박막의 식각 속도가 Ar 이온과 Cl 계열 라디칼들의 밀도에 영향을 받았음을 나타낸다.

그림 6은 BCl₃/Cl₂/Ar 가스의 혼합비에 따른 Ti-2p 피크에 대한 narrow scan spectra를 나타내고 있다. 식각전의 TiN 박막과 식각후의 TiN 박막에서의 피크에 변화가 보인다. BCl₃/Ar 플라즈마와 BCl₃/Cl₂/Ar 플라즈마에서 식각된 TiN 표면의 피크는 Cl 계열의 라디칼들과의 결합에 의한 것으로 판단되며, 피크가 455 eV 근처에서 관찰되었다. Ti가 Cl 라디칼과 반응한 후의 식각 부산물인 TiCl_x이 표면에서 휘발하지 못하고 남아있다고 사료된다[17-19].

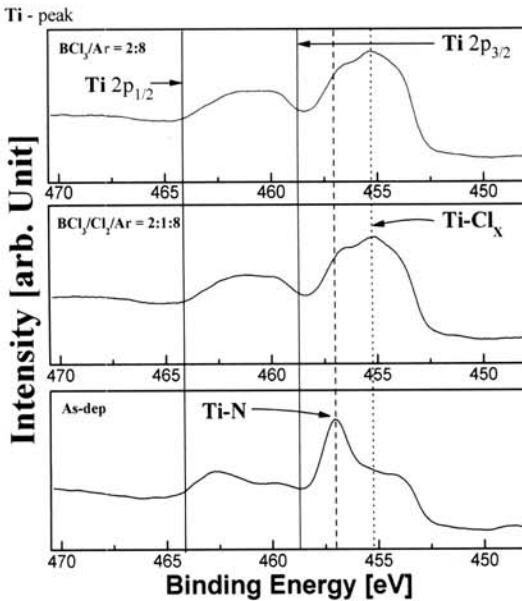


그림 6. BCl₃/Ar 가스에 Cl₂ 첨가량에 따라 식각된 TiN 박막 표면의 Ti 2p의 XPS narrow scan spectra.

Fig. 6. XPS narrow scan spectra of surface of the TiN thin film as a function of Cl₂ addition to BCl₃/Ar gas mixing ratio.

4. 결 론

본 연구에서는 BCl₃/Ar에 Cl₂를 첨가한 혼합가스를 기반으로 유도결합 플라즈마를 이용하여 TiN과 SiO₂를 식각 실험을 수행 하였다. BCl₃(4 sccm)/Ar(16 sccm)에 2 sccm의 Cl₂ 가스를 첨가하였을 때 457.28 nm/min으로 가장 높은 식각 속도를 얻었고, RF power와 DC-bias voltage가 증가할수록 TiN의 식각 속도가 증가함을 알 수 있다. 10 mTorr 공정압력에서 627.15 nm/min로 가장 높은 식각 속도를 얻을 수 있었다. OES 진단결과 BCl₃(4 sccm)/Cl₂(2 sccm)/Ar(16 sccm)의 가스 혼합비에서 Ar, Cl 그리고 Cl⁺의 파장들이 높은 강도를 보였다. XPS 분석으로 Ti와 Cl 라디칼들이 TiN 박막표면에서 반응함을 확인 할 수 있었다. 실험 결과로부터 TiN 박막이 화학 식각의 도움에 의한 물리적 식각으로 진행된다는 것을 확인 할 수 있었다.

참고 문헌

[1] F. Cerio, J. Drewery, E. Huang, and G.

Reynolds, "Film properties of Ti/TiN bilayers deposited sequentially by ionized physical vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 16, No. 3, p. 1863, 1998.

- [2] M. H. Shin, M. S. Park, N. E. Lee, J. Y. Kim, C. Y. Kim, and J. H. Ahn, "Dry etching of TaN/HfO₂ gate-stack structure in BCl₃/Ar/O₂ inductively coupled plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 24, No. 4, p. 1373, 2006.
- [3] M. Y. Kwak, D. H. Shin, T. W. Kang, and K. N. Kim, "Characteristics of TiN barrier layer against Cu diffusion", Thin Solid Films, Vol. 339, p. 290, 1999.
- [4] A. L. Gouil, O. Joubert, G. Cunge, T. Chevolleau, L. Vallier, B. Chenevier, and I. Matko, "Poly-Si/TiN/HfO₂ gate stack etching in high-density plasmas", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 25, No. 3, p. 767, 2007.
- [5] C. Q. Jiao, R. Nagpal, and P. Haaland, "Ion chemistry in boron trichloride BCl₃", Chemical Physics Letter, Vol. 265, p. 239, 1997.
- [6] G. Franz, "High-rate etching of GaAs using chlorine atmospheres doped with a Lewis acid", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 16, No. 3, p. 1542, 1998.
- [7] G. H. Kim, C. I. Kim, and Alexander M. Efremov, "Effect of gas mixing ratio on MgO etch behaviour in inductively coupled BCl₃/Ar plasma", Vacuum, Vol. 79, p. 231, 2005.
- [8] G. H. Kim, K. T. Kim, D. P. Kim, and C. I. Kim, "Plasma etching of (Ba,Sr)TiO₃ thin films using inductively coupled Cl₂/Ar and BCl₃/Cl₂/Ar plasma", Thin Solid Films, Vol. 475, p. 86, 2005.
- [9] Y. J. Lee, C. H. Jeong, J. W. Bae, I. K. You, J. W. Park, and G. Y. Yeom, "Etch characteristics of SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) thin films using magnetized inductively coupled plasmas", Thin Solid Films, Vol. 398-399, p. 652, 2001.
- [10] J. W. Lee, Y. T. Lim, I. K. Baek, S. Y. Yoo, G. S. Cho, M. H. Jeon, J. Y. Leem, and S. J. Pearton, "Comparison of planar inductively coupled plasma etching of GaAs

- in BCl_3/Ar , and BCl_3/Ne ", Applied Surface Science, Vol. 233, p. 402, 2004.
- [11] I. K. Baek, W. T. Lim, J. W. Lee, M. H. Jeon, and G. S. Cho, "Comparison of dry etching of AlGaAs and InGaP in a planar inductively coupled BCl_3 plasma", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, No. 6, p. 2487, 2003.
- [12] S. M. Koo, D. P. Kim, K. T. Kim, and C. I. Kim, "The etching properties of Al_2O_3 thin films in $\text{N}_2/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ and $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ gas chemistry", Materials Science and Engineering B, Vol. 118, p. 201, 2005.
- [13] M. H. Shin, S. W. Na, N. E. Lee, and J. H. Ahn, "Etching characteristics of Ta and TaN using Cl_2/Ar inductively coupled plasma", Thin Solid Films, Vol. 506-507, p. 230, 2006.
- [14] S.-U. Shin, C.-I. Kim, and E.-G. Chang, "The study of etching characteristic in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film by optical emission spectroscopy", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 14. No. 3, p. 185, 2001.
- [15] I. M. Dharmadasa, M. Ives, J. S. Brooks, G. H. France, and S. J. Brown, "Application of glow discharge optical emission spectroscopy to study semiconductors and semiconductor devices", Semicond. Sci. Technol., Vol. 10, p. 369, 1995.
- [16] A. Pastol and Y. Catherine, "Optical emission spectroscopy for diagnostic and monitoring of CH_4 plasmas used for a-C:H deposition", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 23, p. 799, 1990.
- [17] Y. Kawabata, J. Taniguchi, and I. Miyamoto, "XPS studies on damage evaluation of single-crystal diamond chips processed with ion beam etching and reactive ion beam assisted chemical etching", Diamond and Related Materials, Vol. 13, p. 93, 2004.
- [18] W. S. Hwang, J. Chen, W. J. Yoo, and V. Bliznetsov, "Investigation of etching properties of metal nitride/high- k gate stacks using inductively coupled plasma", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 23, No. 4, p. 964, 2005.
- [19] J. Tonotani, T. Iwamoto, F. Sato, K. Hattori, S. Ohmi, and H. Iwai, "Dry etching characteristics of TiN film using Ar/CHF_3 , Ar/Cl_2 , and Ar/BCl_3 gas chemistries in an inductively coupled plasma", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, No. 5, p. 2163, 2003.