

TiW막의 식각특성 연구

A Study on the Etching Properties of TiW Films

김창일*, 권광호**

안양대학교 전기공학과*, 한서대학교 전자공학과**

Chang-Il Kim,* Kwang-Ho Kwon**

Dept. of Electrical Eng., Anyang Univ.,*

Dept. of Electronics Eng., Hanseo Univ.**

Abstracts

The surface properties after plasma etching of TiW solutions using the chemistries of BCl_3 and SF_6 gases with varying mixing ratio have been investigated using X-ray photoelectron spectroscopy. The elements of C, Cl, F, O and S are observed on the etched TiW films. After plasma etching with SF_6 gas, Ti-S bond are detected on the samples and Ti-S bond makes a role of passivation layer that surpresses Ti-O formation. After plasma etching with BCl_3 gas, Ti are easily removed but W are hardly etched. As a results, W/Ti are increased on the etched sample.

1. 서 론

집적회로는 단일소자간의 금속배선에 의해 구현된다. 금속배선에 사용되는 물질은 일반적으로 전기전도도 및 하부 재료와의 접착성이 양호하여야 한다. 이러한 금속재료로서 가장 널리 이용되고 있는 물질은 Al이며, 이는 Al이

비저항이 낮고($2.7\mu\Omega$), 산화막 및 실리콘과의 접착성이 우수하기 때문이다. 그러나 Al은 electromigration과 junction spiking을 야기하는 단점이 있다.^[1-3] 이러한 Al의 문제점을 극복하기 위하여 TiW 혹은 TiN 등의 barrier metal을 이용한 다층구조가 제안되었다.^[4] TiW는 step coverage가 양호하여, 금속배선의 신뢰성이 향상되고, 다층배선에서 via의 electromigration 및 interconnection lines의 electromigration 특성을 향상시키는 것으로 알려져 널리 이용되고 있다. 그러나 이러한 refractory metal의 식각기술은 아직 많은 연구가 수행되고 있지않아, 이들 금속의 식각 mechanism에 대해서는 거의 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 가스에 의한 TiW의 표면반응을 조사하여 TiW의 식각 mechanism을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

$0.85-1.15\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항을 갖는 p-type Si wafer를 1:4인 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 및 10:1의 $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$ 용액과 D.I. water로 세척한 후 420°C 에서 SiH_4

및 O₂가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD)으로 산화막을 500nm 증착시켰다. 산화막을 증착시킨 후 Varian 3180 sputtering system을 이용하여, 100°C, 1,000 watts, Ar 압력 6mtorr인 조건에서 TiW막을 220 nm 증착시켰다. 이때 순도가 4N인 Ti(10%)W(90%) target을 사용하였다. 식각공정은 RF power가 250 watts, 반응로의 압력은 70 mTorr, magnetic field는 60 gauss, 하부 전극온도는 50°C인 조건에서 BCl₃/SF₆ ratio를 변화시켰다. 식각전후의 표면 조성 및 화학적 결합상태 분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 200R X-선 광전자 분광기(XPS)로 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 MgK α (1253.6eV) radiation을 사용하였으며, 시료의 표면 조성분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy(Ep) 100eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 Ep=20 eV로 수행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 as-received TiW막의 ESCA narrow scan 분석 결과에서 Ti의 결합상태를 나타낸 것이다. 그림 1에서 Ti의 상태는 Ti-W에 의한 Ti 2p₃ peak이 453.9eV에서 관찰되며 2p 광전자 피크의 경우 2p₃와 2p₁의 intensity ratio는 2:1이며, 2p₁의 binding energy는 2p₃보다 약 6 eV 정도 큰 값을 나타낸다. 따라서 460 eV 정도에서 Ti-W 결합에 의한 2p₁ peak이 관찰되며, TiO₂ 결합에 의한 Ti 2p₃ 및 Ti 2p₁ peaks가 459.1 eV 및 465 eV에서 각각 관찰됨을 알 수 있다. 이상의 표면 분석을 통하여 Ti는 Ti-W 및 TiO₂ 결합을 나타내고 있음을 알 수 있다.

그림 2는 as-received TiW막의 ESCA narrow scan 분석 결과에서 W의 결합상태를 나타낸 것이다. 그림 2에서 30.5 eV에서 W-Ti alloy 상태에 의한 W 4f₇ peak이 나타나고 W 4f₇ peak과 4:3의 intensity ratio를 갖는 W 4f₅ peak이 32.7eV 정도에서 나타난다. 그러나 ESCA narrow scan spectrum에서 나타난 ratio는 거의 1:1에 가까운 것을 알 수 있는데,

이는 32.6eV 정도의 binding energy 값을 갖는 WO₂ 결합에 의한 W 4f₇ peak의 존재로 인하여 거의 유사한 binding energy에서 두개의 peaks이 검출되어 이들의 중첩에 기인한다. 이러한 WO₂ 결합의 존재는 34.8 eV에서 존재하는 W 4f₅ peak으로 확인 할 수 있다. 한편 WO₃ 결합에 의한 W-O 결합의 W 4f₇ peak이 35.7 eV에서, W 4f₅ peak이 37.9 eV에서 나타남을 알 수 있다. 이상의 표면 분석을 통하여 W는 W-Ti alloy 결합, WO₂ 및 WO₃ 결합을 형성하고 있음을 알 수 있다.

그림 3은 식각가스의 혼합비 변화에 따른 구성원소의 atomic % 변화를 나타낸 것이다. BCl₃의 유량이 증가할수록 W, S 및 Ti의 atomic %는 감소하고, O와 Cl의 atomic %는 증가함을 보여준다. 한편 식각 플라즈마에 노출되지 않은 시료의 경우 surface composition은 bulk 조성비 W:Ti=9:1에 비해 W:Ti=5:1 정도의 비율을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 표면이 bulk 조성에 비하여 Ti rich 상태임을 의미하며, 이러한 현상은 Ti가 W와 비교하여 큰 oxygen affinity를 갖는데 기인하는 것으로 판단된다. BCl₃ 가스만을 사용하여 식각하는 경우를 제외하고, W:Ti ratio가 bulk ratio인 9:1에 근접하는 것으로 부터 Ti, W가 모두 유사한 식각속도로 제거되고 있음을 알 수 있다. 식각가스와 금속간의 반응에 의한 volatile gas phase의 형성이 가능한 화합물은 TiCl₄, TiF₄, WCl₆ 및 WF₆이며, 이들의 boiling points는 각각 136.4°C, 284°C, 346.7°C 및 17.5°C이다. 따라서 Ti의 경우 BCl₃ etching gas에 의해, W의 경우 SF₆ etching gas에 의해 더욱 용이하게 식각될 것으로 기대되나, 식각가스의 혼합비의 변화에도 불구하고, 시료표면의 관찰결과는 거의 동일한 표면 조성을 나타내었다. 이러한 현상은 가스 혼합비에 따른 low electrode에 형성되는 Vdc(self bias)와 ion bombardment에 따른 기판온도의 상승에 의해 W의 식각이 촉진되어 나타나는 결과로 추정된다. 다만 BCl₃ 가스만을 사용하는 경우 시료의 표면에 존재하는

W:Ti ratio가 18:1 정도의 값을 보이고 있는데, 이는 BCl_3 가스만을 사용하면 Cl과 W가 반응하게 되고 단지 WCl_6 의 화합물을 형성하게 될 것이다. 이러한 과정을 거쳐 형성된 WCl_6 의 boiling point가 매우 높아서 반응 후 표면으로부터 이탈이 어려워 시료의 표면에서 쉽게 제거되지 않기 때문으로 판단된다. SF_6 만을 사용하는 경우, 시료의 표면에서는 oxygen이 상대적으로 적게 검출되었고, sulfur가 많이 검출되었다. 이는 다른 식각조건에 의해 식각된 시료와 비교하여 식각후 공기중에 노출될 때 산소가 금속과 반응하기 어려움을 의미한다. 공기중에 노출에서 산소가 금속과 반응하기 어렵다는 사실은 시료와 산소의 반응을 억제하는 passivation 층이 존재한다고 추측할 수 있다.

그림 4는 식각가스 혼합비에 따른 Ti 2p peak의 변화를 나타낸 것이다. 그림 4에서 SF_6 를 단독으로 사용하여 식각된 시료에서 얻은 Ti 2p의 narrow scan spectrum에서는 산소와 결합하여 나타나는 peak이 거의 관찰되지 않았다. Ti가 공기중에 노출되면 metallic Ti:TiO₂ ratio는 약 1:2 정도이다. 그러나 약 459.1eV 근처에서 검출되는 Ti-O peak이 극히 적음을 알 수 있다. 이러한 분석결과는 결합 에너지가 약 454eV의 값을 갖는 Ti-S의 결합이 존재하며, 이러한 Ti-S 결합에 의해 Ti-O의 결합이 억제되고 있는 것으로 판단된다. 따라서 식각시 식각가스의 구성원소인 S와 F가 Ti-F, Ti-S 결합을 형성하고, Ti-F는 TiF_4 의 치환형의 형태로 휘발되고 Ti-S 결합은 다시 S가 F와 치환되어 Ti-F 결합으로 휘발되는 과정을 거치는 것으로 판단된다. 따라서 식각반응이 중지되면 표면에 형성되었던 Ti-S 결합은 잔류하게 되고 Ti-S 결합은 Ti-S passivation 층으로 작용하여 식각후에 시료가 공기중에 노출되어도 Ti는 Ti-O 결합을 형성하지 않는 것으로 여겨진다. S 2p peak의 경우 S-metal 결합에 의한 peak이 확인되었으며 Ti의 경우 Ti-S의 결합을 나타내었다. 이후 첨가되는 SF_6 양의 감소에 의해 시료표면에서 S의 양은 줄어드나 Ti의

높은 반응성에 기인한 Ti-S 결합의 형성에 의해 Ti는 지속적으로 표면에 잔류하게 되며 BCl_3 만을 단독으로 사용하는 경우에도 Ti-O 결합은 검출되지 않았다. Ti-B 결합의 형성이 Ti-S 결합보다 형성속도 등이 느리고 형성된 결합의 Cl이온 치환속도 등이 빨라 자연적으로 Ti 식각을 지연시키는 passivation layer의 형성이 원활치 않다. 한편 W의 경우에는 형성가능한 WCl_6 의 boiling point가 낮아 쉽게 제거되지 않는다. 이는 Ti의 선택적 식각을 의미하며 따라서 식각이 진행되는 동안 시료의 표면은 대부분 W가 존재하게 될 것이다. 그 결과 BCl_3 만을 사용하여 식각한 시료의 표면에 존재하는 Ti는 산소와의 반응이 용이하지 못한 것으로 판단된다. 또한 S의 metal과의 incorporation은 Ti는 물론 W와도 작용하게 되며 이러한 반응층의 형성은 식각을 중지하고 대기 중에 노출시킨 시료가 산소와 반응하는 정도 역시 다르게 나타나게 하는 것이다.

그림 5는 식각가스 혼합비에 따른 W 4f peak의 변화를 나타낸 것이다. SF_6 의 감소에 따라 식각후 대기중 노출을 통해 시료표면에서 산소의 양이 증가함을 알 수 있다. 이는 식각의 지연이 metal-S 결합의 형성 및 F, Cl 결합으로 치환등의 반응과정을 거치는 결과임을 알 수 있게 한다. 그러나 metal의 식각 gas의 조성변화에 따른 narrow scan의 결과에서는 이러한 metal과 S 결합 및 W-Cl 결합 등을 관찰하기 어려운데 이는 WCl_6 결합시 나타나는 W 4f7 및 W 4f5 peak이 WO_3 와 거의 동일한 결합 에너지를 가지며 또한 W:Cl이 1:6으로의 상대 결합량을 나타내므로 BCl_3 만의 경우 15-16%의 Cl에 대한 W은 2.5% 정도의 atomic %만이 결합을 나타내어 전체 W의 1/20에 해당하는 양이 되는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 BCl_3/SF_6 가스 플라즈마를 이용하여 TiW막을 식각하고, TiW막의 표면상태 변화를 ESCA로 분석하였다. 가스 플라즈마 내

에서 SF₆가 주입되는 경우 결합 에너지가 약 454eV의 값을 갖는 Ti-S 결합이 시료의 표면에 존재하며 Ti-S 결합에 의해 Ti-O의 결합이 억제되고 있는 것으로 판단된다. S의 metal과의 incorporation은 Ti는 물론 W와도 작용하는 것으로 추정된다.

* 참고문헌 *

1. C. K. Hu, B. Canney, D. J. Pearson and M. B. Small, J. Vac. Sci. Technol., A7 (3), pp.682-685, 1989
2. S. I. Dohmae, S. Mayumi, and S. Ueda, 1990 VMIC Conference, pp. 275-281
3. T. Suzuki and Kitagawa, J. Vac. Sci. Technol., B10 (2), pp.596-600, 1992
4. D. Pramanik, V. Jain, and V. Chowdhury, 1992 VMIC Conference, pp.401-402

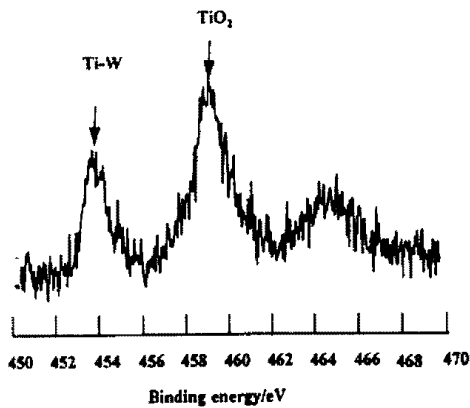


Fig. 1 Changes of Ti 2p narrow scan spectra of as-received TiW films.

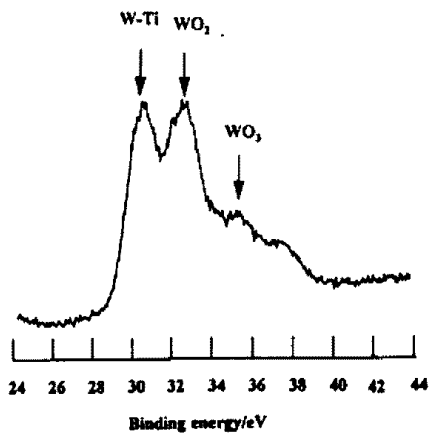


Fig. 2 Changes of W 4f narrow scan spectra of as-received TiW films.

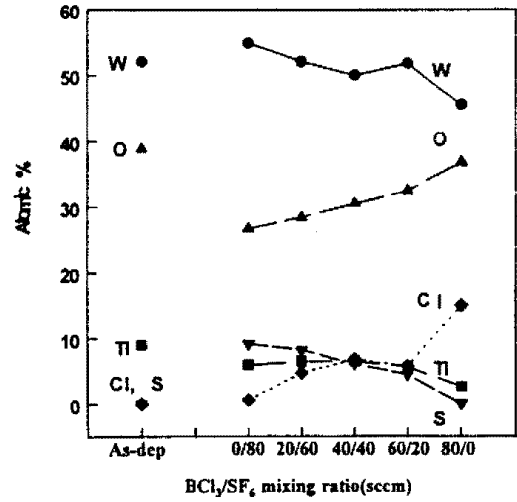


Fig. 3 Atomic percent changes with BCl₃/SF₆ gas mixing ratios.

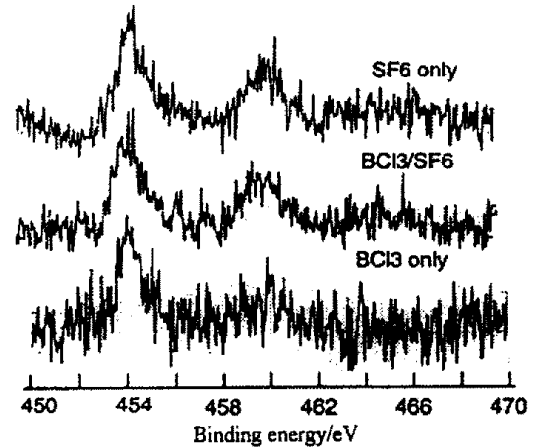


Fig. 4 Changes of Ti 2p photoelectron spectra with BCl₃/SF₆ gas mixing ratios.

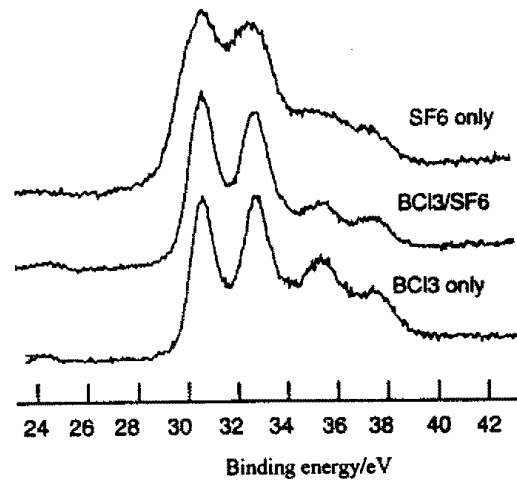


Fig. 5 Changes of W 4f photoelectron spectra with BCl₃/SF₆ gas mixing ratios.