

MERIE형 금속 식각기에 의한 몰리브덴 식각 연구

A Study on Etching of Molybdenum by MERIE Metal Etcher

김남훈*, 김창일*, 권광호**, 김태형***, 장의구*

(Nam-Hoon Kim*, Chang-Il Kim*, Kwang-Ho Kwon**, Tae-Hyung Kim***, Eui-Goo Chang*)

Abstract

In this study, molybdenum thin films were etched with the various Cl₂/(Cl₂+SF₆) gas mixing ratio in an magnetically enhanced reactive ion etching(MERIE) by the etching parameter such as rf power of 185 watts, chamber pressure of 40 mTorr and B-field of 80 gauss. The etch rate was 150nm/min under Cl₂/(Cl₂+SF₆) gas mixing ratio of 0.25. At this time, the selectivity of Mo to SiO₂, photoresist were respectively 0.94, 0.50. The surface reaction of the etched Mo thin films was investigated with X-ray photoelectron spectroscopy(XPS).

Key Words : MERIE(magnetically enhanced reactive ion etching), Molybdenum(Mo), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)

1. 서 론

최근 반도체 소자의 박막화, 미세화 및 초 고집적화에 따른 설계 규칙(design rule)의 축소로 금속 배선에 관한 요구가 점점 엄격해지고 있다. 현재 게이트 전극과 내부 배선재료로 사용되고 있는 다결정 실리콘 보다 비저항이 낮고 열적·화학적 안정성이 우수한 내화금속 또는 내화성 금속 실리사이드(refractory metal silicide)가 각광을 받고 있다.^[1-5] 이러한 배선 재료는 알루미늄과의 반응성이 낮아야 하고, 산소 분위기에서 산화하지 않고 미세 강도가 우수하여야 한다. 여러 가지 내화성 금속 중의 하나인 몰리브덴(Molybdenum)의 특성은 용점이 높고, 열적 안정성이 우수하고, 비저항이 낮으며, 실리콘과의 열팽창 계수의 차이가 적어 스트레스 특성이 우수하다. 이와 같은 Mo 박막의 우수한 특성으로 인하여 내마모 코팅(hard coating), 초전도체(superconductor), Al 확산 방지막, 게이트 재료, 고유전율 전극재료 등에 다양하게 응용되고 있으며, 향후 사용이 급속하게 증가 될 것으로 예상된다.^[6-8] 따라서, 이러한 재료의 공정 기술 개발이 선행되어야 한다.

본 연구에서는 Mo를 SF₆와 Cl₂를 식각 가스로 사용하여 MERIE형 금속식각장치에서 Mo 박막을 식각하고, 식각된 시료 표면반응을 고찰하여 Mo 박막의 식각 기구를 규명하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 p형 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하여 저압화학증착법(LPCVD : low pressure chemical vapor deposition)으로 600nm의 TEOS(tetraethyl orthosilicate)막을 증착 하였다. TEOS막을 증착 시킨 후 Mo 박막은 Varian 3180 d.c. 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, Ar 분위기에서 6 mTorr의 압력으로 스퍼터 증착 하였다.

Mo 박막의 식각은 Applied Materials사의 MERIE형인 P-5000 장비를 이용하였다. 식각 가스로는 SF₆와 Cl₂를 사용하였으며 전체 가스 유량비는 24 sccm, RF 전력은 250 W, 반응로 압력은 100 mTorr, B-field는 30 G이었다.

이러한 식각 조건에서 식각 가스 혼합비를 변화시켜 식각 가스 변화에 따른 Mo 박막의 표면 반응을 조사하였다. 시료의 표면에 형성된 잔류막을 분석하여 표면 반응을 추출하고자 XPS 분석을 수행하였다.

3. 결 과 및 고 찰

* 중앙 대학교 전자전기공학부
(서울특별시 동작구 흑석동 221,
Fax: 02-812-9651 e-mail: cikim@cau.ac.kr)

** 한서대학교 전자공학과

*** 여주대학교 전기학과

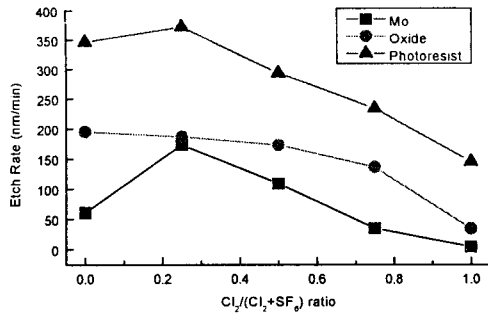


그림 1. Cl₂/(Cl₂+SF₆)에 따른 Mo, Oxide, PR막의 식각율

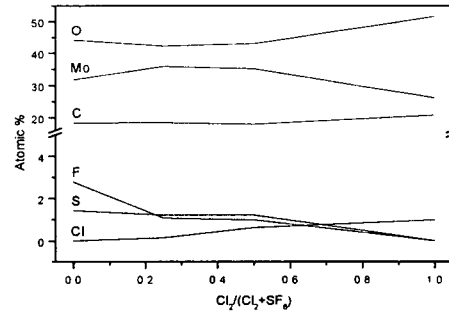


그림 2. SF₆/Cl₂ 혼합비에 따른 Mo 3d XPS 스펙트럼

SF₆/Cl₂ 가스 혼합비 변화에 따른 Mo 박막의 식각 속도의 변화를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에 나타난 바와 같이 Mo의 식각 속도는 SF₆의 혼합비가 감소함에 따라 Cl₂/(Cl₂+SF₆)의 혼합비가 0.25까지는 증가하여 150nm/min으로 최고치를 나타낸 후 0.25 이상의 혼합비에서는 점점 감소하였다. 이는 SF₆의 혼합비가 감소함에 따라 플라즈마 내에 존재하는 SF₆의 분압이 감소되며, F 래디컬의 형성이 감소되어 식각 속도가 감소하는 것으로 판단된다. 일반적으로 플라즈마 내에 첨가되는 Cl₂의 분압이 증가될수록 플라즈마 내에서 형성되는 이온 밀도가 증가되는 것으로 알려져 있다. 따라서 SF₆ 혼합비의 감소, 즉 Cl₂ 혼합비의 증가에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 이온 밀도가 증가하고 이온 충격효과(즉, V_{dc})는 변화가 없더라도 이온 충격에 참여하는 이온의 양이 증가하여 식각속도는 증가하는 것으로 판단된다. 산화막의 식각속도는 Cl₂ 가스 혼합비가 증가됨에 따라 점점 감소됨을 알 수 있다. 산화막은 Cl₂ 가스와의 반응은 열역학적으로 극히 어렵다. 그러나 SF₆ 가스 플라즈마를 이용하여 식각하는 경우에는 산화막을 구성하고 있는 Si, O와의 반응이 용이하고, 또한 SiF₄ 및 SO₂ 등의 형태로 쉽게 표면에서 이탈된다. 따라서 산화막을 SF₆ 가스 플라즈마로 식각하는 경우 식각이 용이하다. 한편 SF₆/Cl₂ 혼합 가스를 이용하여 식각을 진행하는 경우 Cl₂ 가스의 혼합비가 증가하는 것은 SF₆ 가스의 혼합비가 감소함을 의미한다. SF₆ 가스의 혼합비가 감소하면 플라즈마 내에 형성되는 SF₆의 분압이 감소됨을 의미하며, 따라서 플라즈마 내에 형성되는 S 및 F 래디컬의 양이 감소함을 알 수 있다. 감광막의 식각 속도는 혼합비가 0.25 이하의 경우에는 Cl₂ 가스 유량이 증가함에 따라 감광막의 식각 속도는 증가하고 0.25 이상의 경우에는 감소하였다. 감광막은 SF₆로 식각하는 경우 CF₄의 형태로 식각된다. 따라서 SF₆ 유량의 감소는 식각 속도가 감소하지만 Cl₂ 가스의 혼합비가 0.25 이하의 경우에는 플라즈마 내에 형성되는 이온 밀도가 증가하여 식각 속도가 증가하는 것으로 판단된다. 혼합비가 0.25 이상의 경우에도 Cl₂의 유량이

증가할수록 이온 밀도는 증가할 것으로 예상되나 이때 F 래디컬 밀도가 감소하여 식각 속도는 감소하는 것으로 판단된다.

식각된 Mo 박막의 표면에 존재하는 원소의 양을 알아보기 위하여 가스 혼합비에 따른 atomic %를 추출하였다. 그림 2는 SF₆/Cl₂ 가스 혼합비에 따라 식각된 Mo 박막의 표면에 검출되는 Mo, S, F, Cl 및 O 원소의 atomic %를 나타낸 것이다. 시료에서 검출되는 O 원소는 시료의 분석을 위하여 이동하는 동안 시료의 공기 노출에 의해 시료의 표면에 형성되는 것으로 판단된다. 이렇게 공기 노출에 의해 형성되는 O 원소는 시료 표면에 존재하는 F 혹은 Cl 원소 등과 결합은 극히 어렵다. 이는 F 혹은 Cl 원소의 electronegativity가 커서 산소와 반응 화합물을 형성하기가 어렵기 때문이다. 또한 시료의 표면에 존재할 수 있는 F, Cl 및 S의 경우에는 검출되는 양이 수 % 이내이다. 이는 대부분의 산소가 Mo와 결합되어 있음을 의미한다. 이렇게 결합되어 있는 산소의 양의 변화는 시료의 표면에 존재하는 residue 층의 두께와 밀접한 관계가 있다. 그림 2를 살펴보면 Cl₂의 혼합비가 증가함에 따라 시료에서 검출되는 산소의 atomic %가 증가하고 Mo의 atomic %는 감소함을 보인다. 시료의 표면에서 검출되는 산소의 양이 많다는 것은 시료의 표면에 형성되어 있는 residue 막의 두께가 적음을 의미한다. 시료의 표면에서 검출되는 다른 원소의 양이 증가함에 따라 Mo의 원소의 검출량이 감소함을 알 수 있다. 이는 XPS 분석에 있어 시료의 일정 두께가 검출됨에 따라 시료의 표면에 형성되는 막의 두께가 증가할수록 표면에 형성되는 막의 아래에서 검출되는 Mo 원소는 적게 검출되기 때문이다. 한편 F 및 S의 atomic %는 감소되고 Cl의 atomic %는 증가함을 알 수 있다. 이는 식각 가스의 조성을 살펴보면 당연한 결과를 알 수 있다. Cl₂ 가스 혼합비가 증가할수록 플라즈마 내에 존재하는 SF₆의 분압이 감소되고 플라즈마 내에서 형성되는 F 및 S 원소가 적어진다. 한편 시료의 표면에서 검출되는 Cl 원소의 양은 동일한 과정에 의해 증가된다. F 원소가 수 % 이내에

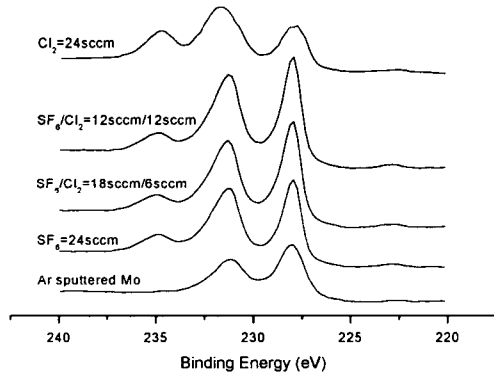


그림 3. SF₆/Cl₂ 혼합비에 따른 Mo 3d XPS 스펙트럼

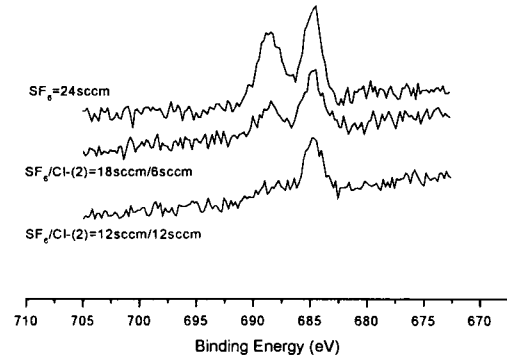


그림 4. SF₆/Cl₂ 혼합비에 따른 F 1s XPS 스펙트럼

서 검출되는 것은 MoF₆의 증기압이 높아 시료의 표면에서 쉽게 이탈된 결과로 해석된다. 한편 Cl 원소 역시 적게 검출되었는데 시료의 표면에서 검출되는 Cl 원소의 경우 MoCl₅의 증기압이 낮기 때문에 상당량의 원소가 검출되어야 할 것으로 예상된다. 그러나 본 시료에서는 Cl 원소 역시 소량이 검출됨을 알 수 있다. 이는 Mo와 Cl 원소의 표면 반응이 극히 어렵거나 Cl 원소의 첨가에 의해 플라즈마와 시료의 표면 사이에 형성되는 V_{dc}가 커서 불소 화합물이 시료의 표면에서 쉽게 이탈되거나 플라즈마 내에 형성되는 Cl 원소의 양이 적은 경우에 가능하다.

SF₆/Cl₂ 가스 유량비 변화에 따라 식각된 Mo 박막의 시료 표면에서 검출되는 원소의 atomic % 변화 원인을 조사하기 위하여 각 원소의 narrow scan 스펙트럼 분석을 수행하였다. 그림 3은 SF₆/Cl₂ 가스 혼합비 변화에 따라 식각된 Mo 박막의 표면에서 검출되는 Mo 3d 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 Mo 3d의 경우에는 Mo 3d_{3/2}는 228eV에서 검출되고, 약 3.13eV 높은 결합 에너지에서 Mo 3d_{5/2} 피크가 검출되며, Mo 3d_{5/2}와 Mo 3d_{3/2}의 피크의 세기는 약 2:1 정도이다. 또한 Mo 3d_{5/2}의 경우에 MoS₂는 229-229.7eV, MoCl₃는 229.7-230.2eV, MoCl₄는 230.3-230.8eV, MoCl₅는 230.7-231.3eV, MoO₂는 229.1-229.6eV 및 MoO₃는 232.3-232.8eV에서 피크가 검출된다. 그림 3에서 Cl₂ 가스만을 사용하여 식각한 시료의 표면에서 추출한 스펙트럼을 살펴보면, 228eV에서 metallic Mo의 피크가 검출되며 232eV에서 검출되는 피크는 metallic Mo의 3d_{3/2} 피크가 동시에 검출됨을 알 수 있다. 한편 232eV 근처에서 MoO₃ 화합물의 Mo-O 결합에 의한 피크가 검출됨을 알 수 있는데 이는 235.1eV에서 Mo-O에 의한 Mo 3d_{3/2} 피크가 검출됨으로부터 알 수 있다. SF₆의 혼합비가 큰 경우 즉 SF₆ 유량이 24sccm인 경우에는 232 및 235eV 근처에서 검출되는 피크가 감소됨을 알 수 있다. 이는 시료의 표면에서 산소량의 감소와 일치한다. F와

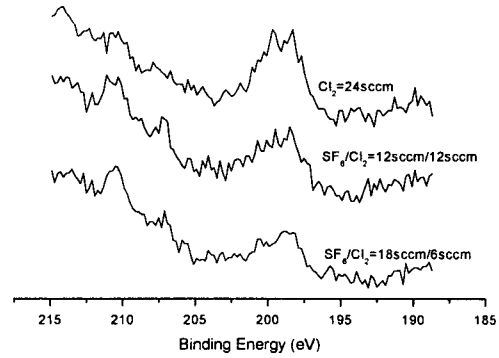


그림 5. SF₆/Cl₂ 혼합비에 따른 Cl 2p XPS 스펙트럼

Cl 원소의 일부는 Mo와 결합되어 있을 것으로 예상되나, F와 Cl의 원소량이 극히 적어 뚜렷한 흔적을 발견할 수 없는 것으로 여겨진다.

그림 4는 SF₆/Cl₂ 가스 혼합비 변화에 따라 식각된 Mo 박막의 표면에서 검출된 F 1s의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4를 살펴보면 685eV에서 Mo-F 결합에 의한 피크가 검출되고 689eV에서 다른 피크가 검출됨을 알 수 있다. Mo-F의 결합은 그 크기가 거의 변화가 없는 것을 알 수 있으며, 이는 SF₆/Cl₂ 혼합비가 변화되더라도 Mo와 결합되어 있는 F의 양은 거의 변화가 없음을 말해준다. 689eV에서 검출되는 피크는 시료의 공기 노출에 따라 식각 후 표면에 존재하던 fluorine의 일부가 대기 중에 존재하는 탄소 혹은 산소와 결합하여 형성되는 것으로 판단된다. 한편 atomic %를 나타낸 그림 2에서 Cl₂ 가스만을 사용하는 경우를 제외하고 SF₆ 혼합비가 감소할수록 산소의 양이 감소함을 알 수 있다. 이는 SF₆/Cl₂ 가스 혼합비 변화에 따른 산소량의 거동과 689eV에서 검출되는 피크의 거동이 일치함을 알 수 있다. 따라서 689eV에서 검출되는 피크는 O-F 결합에 의해 검출되는 피크로 판단된다.

이러한 O-F 결합은 식각 후 시료의 대기 노출시 시료의 표면에 흡착되어 표면에 존재하던 F와 반응하여 형성된 결합으로 판단된다. 일반적으로 O-F 결합은 두 원소의 electronegativity가 커서 결합이 극히 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 본 시료의 경우에는 시료 표면에 존재하는 fluorine이 이온 충격효과 등에 의해 매우 불안정한 상태로 존재하게 될 것이다. 따라서 이러한 불안정은 fluorine과 대기중의 산소가 결합이 가능한 것으로 판단된다.

그림 5는 SF₆/Cl₂ 가스 혼합비 변화에 따라 식각된 Mo 박막의 표면에서 검출된 Cl 2p narrow scan 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 200eV 근처에서 피크가 검출됨을 알 수 있다. 199eV 및 200.5eV의 두 개의 피크로 보기는 어렵다. 피크의 FWHM(full width at half maximum)이 약 3-4eV 정도로 이를 두 개의 피크로 보기 어렵다. 200eV 근처에서 검출되는 피크는 MoCl_x 혹은 MoO_xCl_y 화합물에 의한 Cl-Mo 결합에서 검출되는 Cl 2p_{3/2} 피크로 판단된다. 이는 대부분의 Cl은 Mo와 결합되어 있음을 보여준다. 한편 XPS에서 검출되는 Cl 2p_{3/2} 피크와 Cl 2p_{1/2} 피크의 세기의 비는 2:1이다. Cl 2p narrow scan 스펙트럼은 심한 back ground noise로 인하여 SF₆/Cl₂ 혼합비에 의한 차이를 추출하는 것은 어렵다.

4. 결 론

본 연구에서는 Mo 게이트를 형성하기 위하여 SF₆/Cl₂ 가스 혼합비 변화에 따른 식각 특성 및 표면 반응을 조사하였다. SF₆ 및 Cl₂ 가스를 이용하여 플라즈마 식각 특성을 추출한 결과 SF₆의 혼합비가 감소함에 따라 식각속도는 0.25까지 증가하여 150nm/min에 도달한 후 점점 감소함을 알 수 있었다. 이는 SF₆ 혼합비가 감소함에 따라 플라즈마 내에 존재하는 SF₆의 분압이 감소하여 F 래디칼의 생성이 감소함을 의미한다. 산화막과 감광막의 식각 선택비 역시 Cl₂/(Cl₂+SF₆) 혼합비가 0.25인 경우에 가장 높은 산화막 및 감광막에 대하여 각각 0.92, 0.46을 얻었다. Mo의 경우에는 대부분 MoO₃ 화합물의 Mo-O 결합에 의한 피크가 검출되었으며, 극히 일부는 F, S 및 Cl 원소와 결합되어 있는 것으로 예상되나 F, S 및 Cl의 원소량이 극히 적어 뚜렷한 흔적을 발견할 수 없었다. F는 Mo-F 결합 및 O-F 결합에 의해 검출되는 피크로 판단된다. 이러한 O-F

결합은 식각 후 시료의 대기 노출시 시료의 표면에 흡착되어 표면에 존재하던 F와 반응하여 형성된 결합으로 판단된다. Cl 원소는 200eV 근처에서 피크가 검출되었으며, 이는 MoCl_x 혹은 MoO_xCl_y 화합물에 의한 Cl-Mo 결합에서 검출되는 Cl 2p_{3/2} 피크로 판단된다. 이는 대부분의 Cl은 Mo와 결합되어 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press, 1983.
- [2] T. P. Nolan, R. Sinclair and R. Beyers, "Modeling of agglomeration in polycrystalline thin films: Application to TiSi₂ on a silicon substrate," *J. Appl. Phys.*, Vol. 71, No. 2, pp.720-724, 1992.
- [3] S. P. Murarka, *Metallization; Theory and Practice for VLSI and ULSI*, Butterworth-Heinemann, 1993.
- [4] H. Kotaki, M. Nakano, S. Hayashida, S. Kakimoto, K. Mitsuhashi and J. Takagi, "Novel oxygen free titanium silicidation(OFS) processing for low resistance and thermally stable SALICIDE(self-aligned silicide) in deep submicron dual gate CMOS(complementary metal-oxide semiconductors)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, Pt 1, No. 2B, pp.776-781, 1995.
- [5] T. Mogami, H. Wakabayashi, Y. Saito, T. Tatsumi and T. Kunio, "A novel salicide process(SEDAM) for sub-quarter micron CMOS devices", *IEDM* pp.687-690, 1994.
- [6] H. Oikawa, T. Amazawa, *VLSI Science and Technology -1985*, W. M. Bullis and S. Broydo ed., Electrochemical Society, Pennington, 1984.
- [7] M. J. Kim, D. M. Brown, "Mo₂N/Mo gate MOSFET's", *IEEE Trans. on Electron Devices*, Vol. ED-30, No. 6, pp.598-602, 1983.
- [8] T. P. Chow, D. M. Brown, A. J. Steckl, and M. Garfinkel, "Silane silicidation of Mo thin films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 11, pp.5981-5985, 1980.