

## TFT-LCDs 게이트 전극에 적용한 Cu(Mg) 합금 박막의 건식식각

양희정 · 이재갑<sup>†</sup>  
국민대학교 신소재공학부

### A Dry-patterned Cu(Mg) Alloy Film as a Gate Electrode in a Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays (TFT-LCDs)

Heejung Yang and Jaegab Lee<sup>†</sup>

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University 861-1, Joengneung-Dong, Sungbuk-Gu, Seoul, 136-702, Korea

(2003년 10월 31일 받음, 2003년 12월 16일 최종수정본 받음)

**Abstract** The annealing of a Cu(4.5at.% Mg)/SiO<sub>2</sub>/Si structure in ambient O<sub>2</sub>, at 10 mTorr, and 300-500°C, allows for the outdiffusion of the Mg to the Cu surface, forming a thin MgO (15 nm) layer on the surface. The surface MgO layer was patterned, and successfully served as a hard mask, for the subsequent dry etching of the underlying Mg-depleted Cu films using an O<sub>2</sub> plasma and hexafluoroacetylacetone [H(hfac)] chemistry. The resultant MgO/Cu structure, with a taper slope of about 30°, shows the feasibility of the dry etching of Cu(Mg) alloy films using a surface MgO mask scheme. A dry-etched Cu(4.5at.% Mg) gate a-Si:H TFT has a field effect mobility of 0.86 cm<sup>2</sup>/Vs, a subthreshold swing of 1.08 V/dec, and a threshold voltage of 5.7 V. A novel process for the dry etching of Cu(Mg) alloy films, which eliminates the use of a hard mask, such as Ti, and results in a reduction in the process steps is reported for the first time in this work.

**Key words** Cu alloy, Cu(Mg), Metallization, MgO mask

### 1. 서 론

Cu는 낮은 비저항 및 hillock 형성에 대한 높은 저항성 때문에 대면적 TFT-LCDs(thin film transistor liquid crystal displays)의 배선재료로써 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 건식식각이 어렵고, 절연물과의 접착력이 불량하고, 대기중에서 산화가 쉽게 일어나는 문제가 있어 고해상도 TFT-LCDs에 Cu를 배선재료로써 적용 하기 위해서는 반드시 선행과제로써 이러한 문제들이 해결되어야 한다.<sup>1,2)</sup>

Al, Mg, Ti와 같은 산화성향이 큰 원소를 Cu 박막에 첨가한 후 열처리 공정을 통하여 박막표면에 생성된 산화층을 보호막으로 사용하여 위에서 언급한 문제를 해결할 수 있다.

특히 Mg은 Cu 박막에 첨가했을 때 순수한 Cu 박막에 비하여 비저항을 크게 증가시키지 않고, 800°C 열처리 공정을 통하여 박막 표면에 생성된 MgO층은 매우 우수한 보호막특성을 가지고 있다.<sup>3,4)</sup>

특히, 저온에서 Cu와 반응해서 휘발성이 큰 반응물을 생성할 수 있는 etchant가 없기 때문에 Cu 박막의 건식식각은 매우 어려운 기술이다. 본 연구에서는 O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)의 반응을 이용해서 Cu 박막의 건식식

각을 수행 하였다. O<sub>2</sub> 플라즈마는 oxygen radical을 형성하고, 생성된 radical들은 Cu 박막표면에 Cu<sub>2</sub>O를 만들어준다. H(hfac)의 첨가는 Cu<sub>2</sub>O와 반응하여 휘발성이 큰 Cu(hfac)<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 변환되어 식각이 진행된다.<sup>5-7)</sup> Mg 건식식각도 Cu 박막의 경우와 같이 반응생성물인 MgClx의 증기압이 매우 낮기 때문에 건식식각이 어려운 문제를 가지고 있다. 또한, Mg과 oxygen radical의 반응으로 생성된 안정한 MgO는 H(hfac)과 반응하지 않는다. 이러한 이유 때문에 Cu(Mg) 박막의 O<sub>2</sub> plasma와 H(hfac) chemistry를 이용한 건식식각에 있어서 특별한 개념의 도입이 요구된다. 본 논문에서는 Cu(Mg) 합금 박막의 새로운 방법을 소개한다. 이러한 공정은 산소 분위기에서 SiO<sub>2</sub> 위에 증착된Cu(Mg) 시편을 열처리하는 공정과 열처리 공정으로 생성된 표면의 MgO층을 패터닝을 실시하고 hard 마스크로 사용하여 O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)을 이용하여 식각하는 공정으로 이루어 진다. Cu(Mg) alloy 박막의 열처리는 표면에 매우 치밀한 MgO층을 형성하며, 박막내부는 순수한 Cu만 남게 되어 낮은 비저항을 확보 할 수 있다. 생성된 표면층의 MgO층을 photolithography공정과 HF 용액으로 패터닝공정을 실시 한 후 self-aligned된 MgO층을 hard 마스크로 이용하여 건식식각 공정을 실시 하였다.

이러한 건식 식각 공정은 TFT-LCDs의 게이트 전극의 적용에 필요한 식각면의 경사각(30-60°)과 언더커팅을 방

<sup>†</sup>E-Mail : lgab@kookmin.ac.kr

지할 수 있는데, 이러한 이유는 Cu의 건식식각이 결정 방향에 영향을 받기 때문이다. MgO층을 이용한 건식식각 공정은 Ti와 같은 hard 마스크의 증착을 생략하고, O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)의 chemistry에도 적합한 마스크의 역할을 수행할 수 있다.<sup>8)</sup> 그래서 본 연구에서는 self-aligned된 MgO층을 이용하여 패터닝한 Cu(Mg)게이트 전극을 a-Si:H TFT에 적용하여 소자 특성을 확인 하였다.

## 2. 실험 방법

Cu(Mg) alloy 박막을 DC magnetron sputtering 방법으로 100 nm 열산화막을 성장시킨 Si 웨이퍼 위에 Cu (4.5at.%Mg) alloy 타겟을 이용하여 증착하였다. 증착온도는 상온에서 DC power는 5.92 W/cm<sup>2</sup>으로 공정압력 2 mTorr에서 300 nm 두께로 증착하였다. 이때 박막의 Mg의 농도는 Cu(4.5at.%Mg) alloy 타겟위에 Cu 조각을 올려놓고 증착하여 변화시켰다. 증착된 시편은 10 mTorr의 O<sub>2</sub> 분위기에서 300에서 500°C까지 온도를 변화시키면서 열처리를 실시하여 Cu alloy박막의 표면에 매우 치밀한 MgO층을 약 15 nm 두께로 형성 시켰다.<sup>9)</sup> PR(photoresist)을 이용하여 MgO층위에 패터닝을 실시하고, 묽게 희석시킨 HF용액(H<sub>2</sub>O:HF = 100:1)을 이용하여 MgO를 패터닝 하였다. 건식식각 마스크로써 패터닝한 MgO층을 이용하여 Cu(Mg) alloy박막을 식각하였다. 실험에 사용한 장비는 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 사용하였으며, O<sub>2</sub>와 H(hfac)의 flow rate ratio이 100/100(sccm)인 상태에서 공정압력 200 mTorr, 기판온도 250°C, RF power 150W를 공급하여 식각을 실시 하였다.

Self aligned MgO 마스크와 O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)의 식각 반응을 이용하여 inverted staggered Cu(Mg) 게이트 전극을 적용한 a-Si TFT를 제작 하였다. Cu(Mg) alloy는 DC magnetron sputtering장치를 이용하여 glass 기판에 증착하였으며, 표면에 MgO층을 만들기 위해서 400°C에서 열처리를 실시 하였다. 생성된 MgO층을 패터닝하고, O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)을 이용하여 Cu(Mg) alloy 박막의 건식식각을 위한 마스크로써 적용하였다.

Cu(Mg) 게이트 전극이 패터닝된 시편위에 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)장치를 이용하여 270°C에서 SiN<sub>x</sub>(300 nm), a-Si(150 nm), n+a-Si(40 nm)를 각각 증착하였다. SiN<sub>x</sub>는 SiH<sub>4</sub>(0.5 sccm), NH<sub>3</sub>(35 sccm) He(2 sccm)의 가스 혼합비로 증착하였으며, a-Si은 SiH<sub>4</sub>(1 sccm), He(100 sccm), H<sub>2</sub>(2 sccm)에서 증착하였고, n+a-Si은 PH<sub>3</sub>(2%)와 SiH<sub>4</sub>(98%)를 이용하여 형성하였다.

Ni 박막을 20 nm 두께로 RF magnetron sputtering 장치를 이용하여 a-Si층위에 증착한 후, 소스/드레인 contact을 위하여 270°C에서 120분간 Ni silicide 형성을 위하여 열처리를 실시 하였다. 만들어진 TFT의 채널 길이는 40 μm/4 μm이며, 표면 MgO 마스크를 이용하여 형성된 Cu(Mg)게이트 전극 a-Si TFT의 단면도는 Fig. 1에 나

타내었다.

XRD(X-ray diffractometry)와 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)는 상(phase)과 식각 경사면을 확인하기 위해서 사용하였다. XTEM(cross-sectional transmission electron microscopy) 분석은 식각 미커니즘의 이해를 돕기 위해서 식각 chemistry에 노출된 박막의 자세한 표면 분석을 위하여 실시하였다. 그리고, 박막의 저항을 관찰하기 위해서 four point probe를 사용하였다.

## 3. 결 과

Cu와는 달리 Mg은 H(hfac)과 Mg의 반응으로부터 휘발성이 큰 화합물을 생성하지 못한다. 그러므로, Cu(Mg) alloy박막에 남아있는 Mg이 H(hfac)을 사용하는 건식식각에서 어떻게 효과적으로 박막의 식각을 억제할 수 있는지를 조사할 필요가 있다.

O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)의 반응을 이용하여 250°C에서 30분간 Cu(Mg) 층의 식각 정도를 Mg의 농도를 달리하면서 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 식각반응에 노

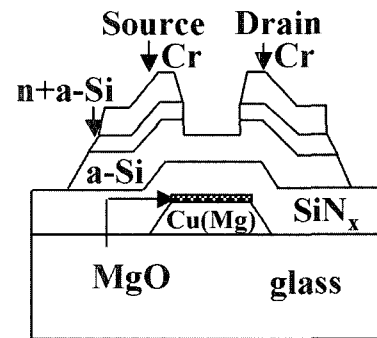


Fig. 1. The cross-sectional view of the a-Si TFT, with a Cu(Mg) gate, formed using a surface MgO layer as a hard mask. A self-aligned surface MgO mask replaces a hard mask such as Ti.

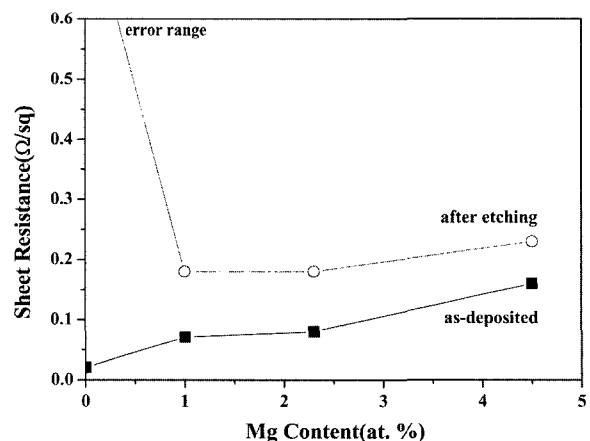
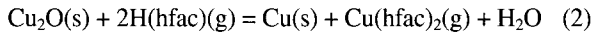


Fig. 2. The effects of the Mg content on the etching of the Cu(Mg) alloy films, using H(hfac) and oxygen plasma chemistry.

출된 박막의 면저항값을 측정하여 노출시키지 않은 시편의 값과 비교하였다. 이러한 결과는 식각반응에서 반응한 Cu 양의 차이를 보여준다. 순수한 Cu 박막의 경우는 완전히 SiO<sub>2</sub>기판위에서 제거 되었고, 식각반응은 다음과 같은 2가지 반응으로 진행된다.<sup>7)</sup>



순수한 Cu박막의 급격한 면저항값 증가에 비교해서, 식각반응에 30분간 노출된 Cu(Mg) alloy 박막의 경우는 매우 작은 면저항값의 증가가 관찰되었다. 표면에 산화억제층으로 MgO 층을 형성하기 위해서 산소 radical과 Mg이 반응하여, 생성된 MgO는 Cu의 산화를 효과적으로 억제한다. 면저항 값의 증가는 Mg의 농도와는 거의 무관하다. 1at.%의 Mg이 첨가된 경우에서도 Cu의 산화를 억제하는 것을 확인 하였다. Fig. 2는 산소가 첨가된 식각반응에서 Cu(Mg) alloy 박막내부에서 Mg의 감소가 필요하다라는 것을 나타낸다. Cu(Mg)/SiO<sub>2</sub> 구조의 박막을 O<sub>2</sub> 분위기에서 열처리를 실시하면 MgO/Cu/MgO/SiO<sub>2</sub>구조로써 만들어지며, Mg이 표면과 계면으로 확산하였기 때문에 박막 내부는 순수한 Cu층으로 존재한다. 이러한 순수한 Cu층은 O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)을 이용한 공정을 이용하여 식각할 수 있다. Fig. 3은 SiO<sub>2</sub> 기판위에 증착된 Cu(4.5at.%Mg) alloy박막을 온도를 변화시키면서 산소분

압 10 mTorr에서 30분간 열처리를 실시한 후 관찰한 AES분석결과이다. 열처리 온도가 증가함에 따라서, 박막 표면에서의 Mg의 농도는 증가하고, MgO층의 두께를 증가시키며, Cu(Mg) alloy 박막내부의 Mg농도는 줄어든다. 또한, 표면 MgO층은 약 15 nm의 두께 이상은 생성되지 않으며, Mg은 500°C 열처리를 통하여 Cu(Mg)박막내부에서 표면과 계면으로 확산시켜 대부분 제거할 수 있다. 본 연구에서는 300°C와 500°C에서 생성된 MgO층이 건식식각 마스크로써 이용될 수 있는지를 조사하였다. Fig. 4는 (a) 300°C와 (b) 500°C에서 열처리를 실시하여 준비된 MgO/Cu(4.5at.% Mg)/MgO/SiO<sub>2</sub>/Si 구조의 박막을 식각한 후 단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 500°C에서 생성된 매우 치밀한 MgO층은 훌륭하게 hard 마스크로써의 역할을 수행하여 식각면의 기울기가 30°로 식각된 결과를 관찰 하였다. 박막의 undercutting이 발생하지 않는 것은 식각하는 동안 MgO마스크의 edge의 erosion과 Cu의 anisotropic 산화 때문에 것으로 판단된다. 또한 300°C에서 열처리한 Cu(Mg)박막의 경우에서도 500°C의 경우와 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 이는 300°C의 낮은 온도에서 생성된 표면 MgO층도 건식식각시에 hard 마스크로 사용할 수 있다는 것을 보여주는 결과이다.

Fig. 5는 O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)을 이용하여 Ti(30 nm)/pure Cu/Ti(10 nm)/Si 구조의 박막을 Ti hard 마스크로 식각한 후 관찰한 TEM결과이다. Ti/Cu/Ti/Si 구조에 있어서 Cu (111)면의 anisotropic 식각은 (110)면에 대한

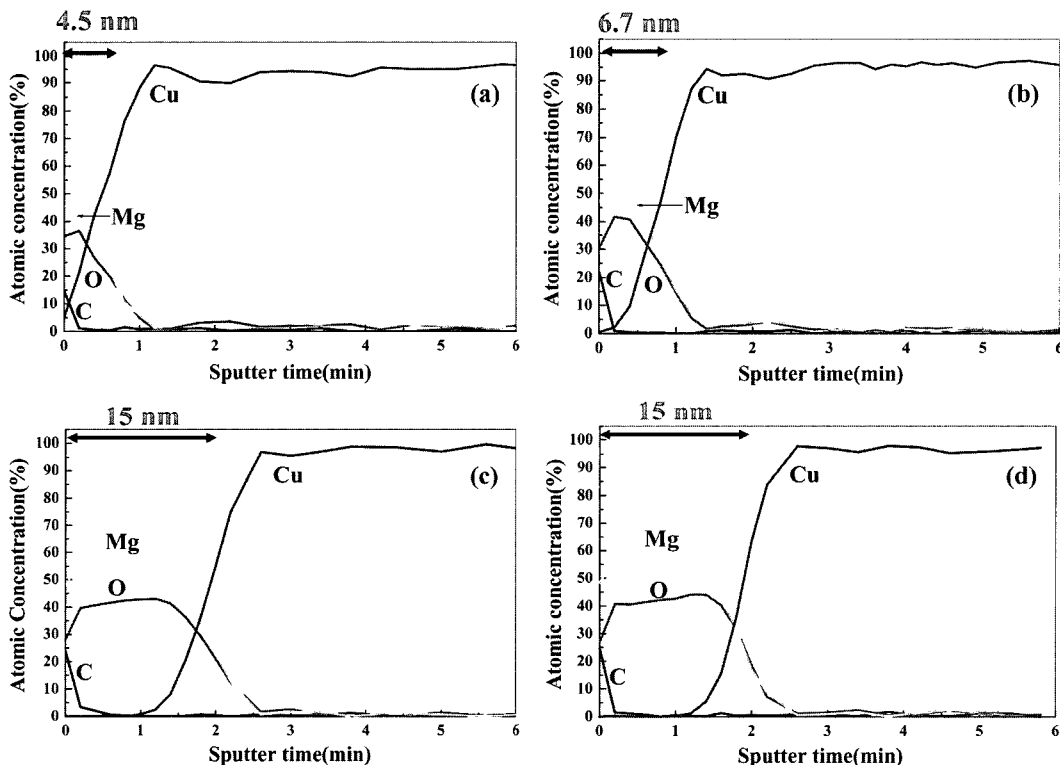


Fig. 3. AES depth profiles of Cu(4.5at.% Mg)/SiO<sub>2</sub>/Si multilayer samples, annealed in 10 mTorr of O<sub>2</sub> for 30 min, at various annealing temperature; (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C.

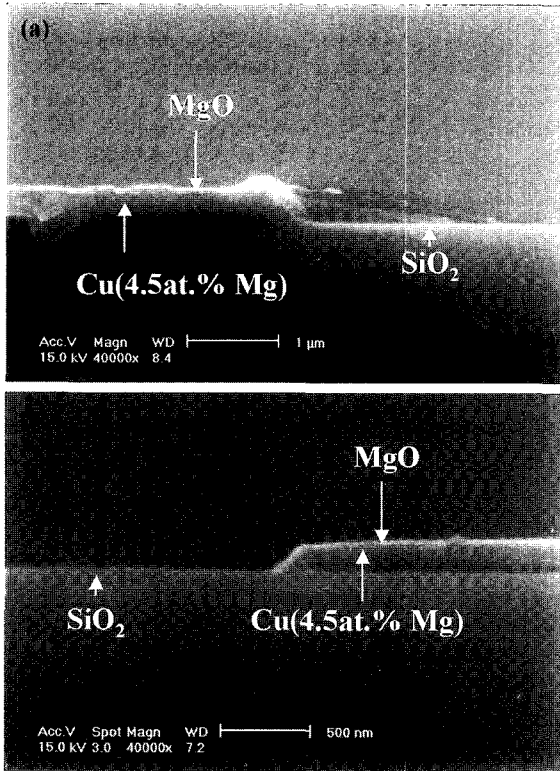


Fig. 4. Cross-sectional SEM micrographs of the patterned features of the as-annealed MgO/Cu(4.5at.%Mg)/SiO<sub>2</sub>/Si at (a) 300°C and (b) 500°C, respectively.

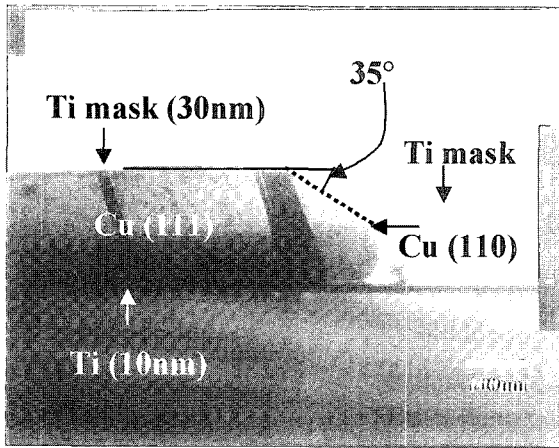


Fig. 5. The cross-sectional TEM of the over-etched pure Cu, on Ti, following the dry etching of a Ti(30 nm)/pure Cu/Ti(10nm)/Si structure, using the upper Ti as a mask.

것이다. Pure Cu/Ti(20 nm)/Si 시편을 200°C에서 열처리를 실시한 후 XRD분석을 할 경우 현저하게 (111)방향으로 texture가 성장한 것을 확인 할 수 있다.

이러한 anisotropic 식각은 결정학적 방향에 따른 Cu의 산화속도에 따른 것이다. Gwathmey<sup>10)</sup>는 180°C에서 Cu의 결정방향에 따라서 산화속도가 현저하게 차이가 난다는 결과를 보고 하였다. 180°C에서 10분간 Cu (100) 위에 생성된 Cu<sub>2</sub>O층의 두께는 (111)과 (110)보다 각각 약 3배에서 10배까지 높다. 산화속도는 (110)면에서 가

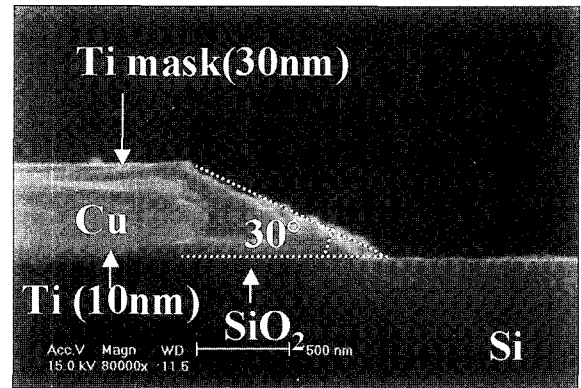


Fig. 6. The cross-sectional SEM of the patterned pure Cu in Ti/Cu/Ti/SiO<sub>2</sub>, with a Ti mask.

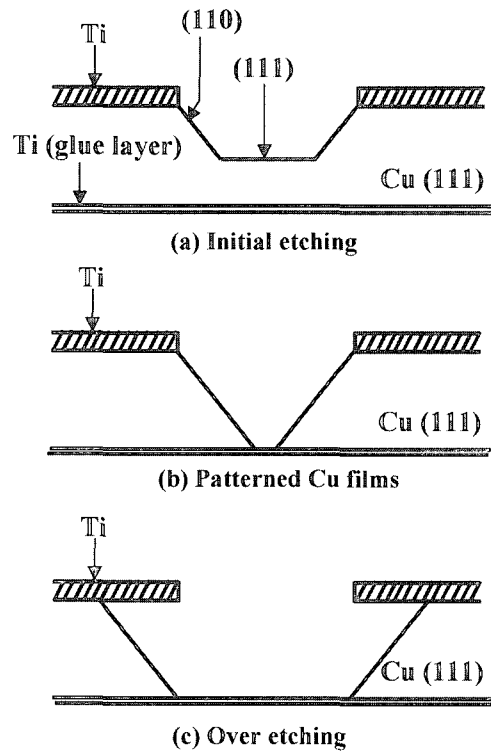


Fig. 7. The etching sequence for the orientation-dependent Cu etching, using an O<sub>2</sub> plasma plus H(hfac) chemistry.

장느리고, Fig. 5에서처럼 점선과 같은 식각면으로 나타난다. Fig. 6은 Ti/Cu/Ti/Si 구조에서 Ti 마스크를 사용하여 식각한 후 관찰 SEM 결과이다. 식각면이 30°도의 기울기를 보이고 있고, undercutting이 관찰되지 않는데, 이는 Cu의 방향성에 따른 산화속도의 차이가 (110)면의 anisotropic 식각으로 나타난 결과이다. 이 같은 결과에 기초하여 O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)의 반응을 이용한 Cu박막의 방향성에 따른 건식식각의 개념도를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 8은 표면 MgO마스크를 이용하여 Cu(Mg)/SiO<sub>2</sub> 구조의 박막을 식각한 후 관찰한 XTEM 결과이다. Ti/Cu/Ti/Si 구조와 비교했을 때, 식각이 진행됨에 따라서 상대적으로 거친 식각 경사면이 grain boundary를 따라

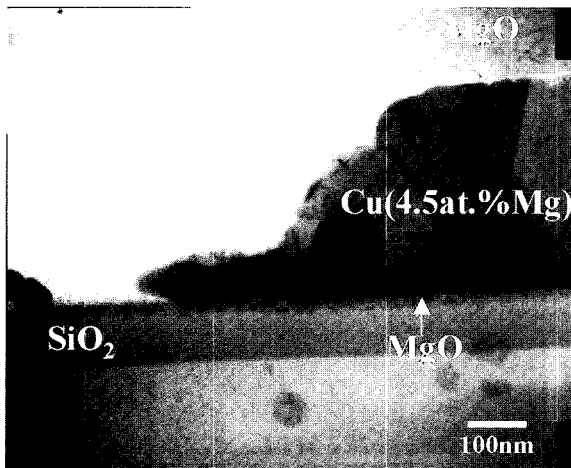


Fig. 8. The cross-sectional TEM of an etched Cu(Mg) alloy film, used as a surface MgO mask.

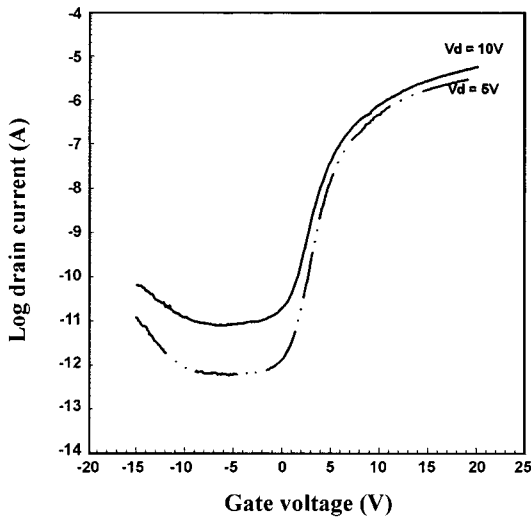


Fig. 9. Transfer characteristics of the a-Si TFT against the voltage applied to the drain electrode.

서 생성되는 것을 알 수 있다. 이러한 grain boundary에서의 우선적인 식각은 Fig. 8에서 보여지는 것처럼 Cu(Mg) alloy 박막의 grain이 작고, 불규칙한 방향성을 띠고 있기 때문이다. 작은 grain들은 Cu<sub>2</sub>O의 형성에 있어서 Cu의 주된 확산경로인 grain boundary의 수를 증가시키기 때문에 grain boundary에서 우선적인 식각이 진행된다. 다시말해서, 치밀한 MgO층은 식각반응으로부터 MgO층 밑의 Cu표면을 보호할 수 있고, Cu 박막의 결정방향에 따른 식각특성이 경사진 식각 단면을 확보하게 한다. 결과적으로 grain 크기의 증가는 Cu의 anisotropic 식각을 위해서 필요하다.

Self-aligned MgO 마스크를 이용한 Cu(Mg) 게이트 전극 a-Si TFT를 제작하였다. Fig. 9는 드레인 전극에 가해진 전압에 대한 a-Si TFT의 transfer 특성을 나타낸 결과이다. 드레인 voltage 5 V ( $V_d = 5 V$ )에서 관찰된 subthreshold slope와 on/off current ratio는 각각

1.08 V/dec와  $10^6$ 이다.

문턱전압은 5.7 V, off-state leakage current는  $V_d = 5 V$ 에서  $10^{-12}$  이하로 관찰되었다. MgO 마스크를 이용하여 제조된 a-Si TFT와 H. Sirringhaus<sup>11)</sup>에 의해서 보고된 Cu bottom 게이트 TFT의 transfer 특성과 비교했을 때  $V_d = 10 V$ 에서 누설전류가 큰 것을 제외하고는 비슷한 결과를 얻었다. 이런 높은 누설전류의 원인은 Cu(Mg) 게이트 전극위에 증착된 SiN<sub>x</sub> 박막의 막질이 불량하기 때문으로 판단된다.

선행연구 결과에서 Cu 게이트 전극이 SiH<sub>4</sub>/He의 high density 플라즈마에 노출될 경우 Si이 Cu 박막 내부로 확산하는 것을 보고 하였다. 식각된 Cu(Mg) alloy 게이트 전극의 경사면은 MgO층이 없기 때문에 SiN<sub>x</sub>의 증착동안 보호되지 않는 것이 원인이 되어 SiN<sub>x</sub>의 막질을 불량하게 한다.<sup>12)</sup>

#### 4. 결 론

Ti/Cu/Ti/Si 구조를 이용한 Cu 박막의 O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)을 이용한 새로운 건식식각 방법은 Cu의 결정방향에 따른 식각속도의 차이를 이용하여 TFT-LCDs의 공정 적용에 적합한 경사진 단면을 확보할 수 있는 공정을 확보할 수 있다.

Self-aligned MgO 마스크와 O<sub>2</sub> 플라즈마와 H(hfac)의 반응을 이용한 새로운 건식식각 공정을 Cu alloy 게이트 전극 TFT에 적용하였다. Cu(Mg)/SiO<sub>2</sub>/Si 구조의 다층 박막을 O<sub>2</sub> 분위기 10 mTorr에서 300-500°C로 열처리를 실시하여, 표면과 계면에 Mg를 확산시켜 MgO/Cu(Mg)/MgO/SiO<sub>2</sub>/Si 구조로 형성시켰다. 표면에 생성된 MgO는 Cu(Mg) alloy층을 건식식각하기 위한 식각 마스크로써 훌륭한 특성을 보였다. 또한, 식각면이 30°의 기울기를 가지며, undercutting도 관찰되지 않았다. Cu(Mg) 게이트 전극을 적용한 Si:H TFT는 Cu(Mg) 게이트 위의 SiN<sub>x</sub> 증착시의 문제점을 해결할 필요가 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 2003년도 국민대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. R. Liu, C. S. Pai and E. Martinez, Solid State Electr., **43**, 1003 (1999).
2. X. W. Lin and D. Pramanlk, Solid State Technology, October, 63 (1998).
3. W. H. Lee, H. L. Cho, B. S. Cho, J. Y. Kim, Y-S. Kim, W. G. Jung, H. Kwon, J. H. Lee, P. J. Reucroft, C. M. Lee, and J. G. Lee, J. Electrochem. Soc., **147**, 8 (2000).
4. W. H. Lee, H. L. Cho, B. S. Cho, J. Y. Kim, W. J. Nam, Y-S. Kim, W. G. Jung, H. Kwon, J. H. Lee, J. G. Lee, P. J. Reucroft, C. M. Lee, and E. G. Lee, Appl. Phys. Lett.,

- 77, 14 (2000).
5. A. Jain, T. T. Kodas and M. J. Hampden-Smith, *Thin Solid Films*, **269**, 51 (1995).
  6. S. W. Kwang, H. U. Kim and S. W. Rhee, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17**, 1 (1999).
  7. W. H. Lee, H. J. Yang, P.J. Reucroft, H. S. Soh, J. H. Kim, S. L. Woo and J. G. Lee, *Thin Solid Films*, 392 (2001).
  8. W. H. Lee, H. J. Yang, J. Y. Kim and J. G. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **40**, 1 (2002).
  9. H. Siringhaus, S. D. Theiss, A. Kahn, and S. Wagner, *IEEE Electron Device Lett.*, **18**, 388 (1997).
  10. K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, (Plenum Press. New York, 1965), pp. 159.
  11. W. H. Lee, H. L. Cho, B. S. Cho, J. Y. Kim, Y. S. Kim, W. G. Jung, H. Kwon, and J. Y. Lee, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18**, 6 (2000).
  12. W. H. Lee, B. S. Cho, B. J. Kang, H. J. Yang, and J. G. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 24 (2001).