

유도 결합 플라즈마를 이용한 TiN 박막의 식각 특성

엄두승, 강찬민, 양 설, 김동표, 김창일*

중앙대학교 전자전기공학부

Etch Characteristics of TiN Thin Films in the Inductively Coupled Plasma System

Doo-Seung Um, Chan-Min Kang, Xue Yang, Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim*

School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University

(Received June 23, 2008 ; revised June 27, 2008 ; accepted June 29, 2008)

Abstract

This study described the effects of RF power, DC bias voltage, chamber pressure and gas mixing ratio on the etch rates of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO₂ with BCl₃/Ar gas mixture. When the gas mixing ratio was BCl₃(20%)/Ar(80%) with other conditions were fixed, the maximum etch rate of TiN thin film was 170.6 nm/min. When the DC bias voltage increased from -50 V to -200 V, the etch rate of TiN thin film increased from 15 nm/min to 452 nm/min. As the RF power increased and chamber pressure decreased, the etch rate of TiN thin film showed an increasing tendency. When the gas mixing ratio was BCl₃(20%)/Ar(80%) under others conditions were fixed, the intensity of optical emission spectra from radical or ion such as Ar(750.4 nm), Cl⁺(481.9 nm) and Cl²⁺(460.8 nm) was highest. The TiN thin film was effectively removed by the chemically assisted physical etching in BCl₃/Ar ICP plasma.

Keywords: Etching, TiN, Plasma, ICP, BCl₃/Ar

1. 서 론

메모리 소자의 트랜지스터의 크기는 메모리 소자의 속도를 향상시키고, 전력소모를 감소시키기 위하여 급속히 작아지고 있다. 그러나 메모리 소자 크기의 축소는 산화막에서의 누설 전류의 증가, 불필요한 누설 전류의 증가로 인하여 부수적으로 메모리 소자의 열 발생 증가와 게이트에서의 저 전도성 문제를 발생시킨다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 게이트 산화막을 대체할 새로운 물질이 필요하게 되었다. 최근 산화막 두께를 증가하여, 산화막의 Direct tunneling을 감소시키고, 증가된 두께에도 등가의 정전용량을 가질 수 있는 Al₂O₃, ZrO₂와 HfO₂ 등의 고 유전율(High-*k*) 물질들이 많이 연구되고 있다. 고 유전율 물질들을 현재 사용되고 있는 Poly-silicon gate와 결합하여 사용할 경우, 경계

면에 산화층이 형성되는 호환성의 문제점을 가지고 있다. 따라서 고 유전율의 물질연구와 게이트를 위한 새로운 전극재료의 연구가 필요하다. 다양한 메탈 전극 재료들 중 TiN은 Metal/high-*k* gate stack 구조의 전기적 연결에 있어서 충분한 전도성과 고 유전율 물질들과 우수한 호환성을 가지고 있다. 그러나 TiN의 식각메커니즘에 관하여 잘 알려져 있지 않으며, 미세패턴과 수직의 식각 프로파일을 가진 Metal/high-*k* gate stack을 형성하기 위하여 플라즈마를 이용한 건식 식각 공정에 관한 연구가 필요하다¹⁻³⁾.

본 연구에서는 BCl₃/Ar 가스를 기반으로 유도결합 플라즈마(ICP : Inductively Coupled Plasma) 시스템을 이용하여 Metal /high-*k* gate stack 구조에서 금속배선으로 사용되어질 수 있는 TiN과 마스크로 사용되어질 수 있는 SiO₂를 식각하였다. 가스 혼합비, RF Power, DC bias voltage와 공정압력에 대한 식각속도의 변화와 식각 선택비를 관찰하였고,

*Corresponding author. E-mail : cikim@cau.ac.kr

OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 BCl_3/Ar 플라즈마의 활성종을 분석하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 ICP 장비는 스테인레스의 내경 26 cm 원통형 반응로로 하부 전극은 Al_2O_3 로 anodizing되어 있다. 플라즈마를 형성하기 위한 안테나는 3.5턴을 가지는 구리 코일 형태로 13.56 MHz 주파수를 가지는 RF 전원이 연결되어 있으며, 24 mm 두께의 석영으로 반응로와 분리되어 있다. 그리고 하부 기판에도 13.56 MHz 주파수의 RF 전원이 연결되어 기판에 도달하는 이온의 에너지를 제어할 수 있다. Mechanical pump와 turbo-molecular pump를 이용하여 base-pressure를 10^{-6} Torr 이하로 유지하였다. 위와 같은 ICP 장비에서 BCl_3/Ar 가스를 이용하여 식각 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 가스의 총 유량은 20 sccm으로 고정하였고, 사용된 시료인 TiN 박막의 두께는 200 nm이었다. 식각 실험에서 60 sec 식각하였을 때 200 nm 이상으로 식각되는 경우가 발생하였기 때문에, 식각 실험은 20 sec 동안 수행하였고, 기판온도는 40°C 로 고정하였다. 또한 플라즈마 내에서의 반응을 살펴보기 위하여 OES(SC tech, PCM 420)을 사용하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 BCl_3/Ar 가스의 혼합비에 따른 TiN 박막의 식각속도와 SiO_2 와의 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 식각 공정 변수는 -100 V의 DC bias

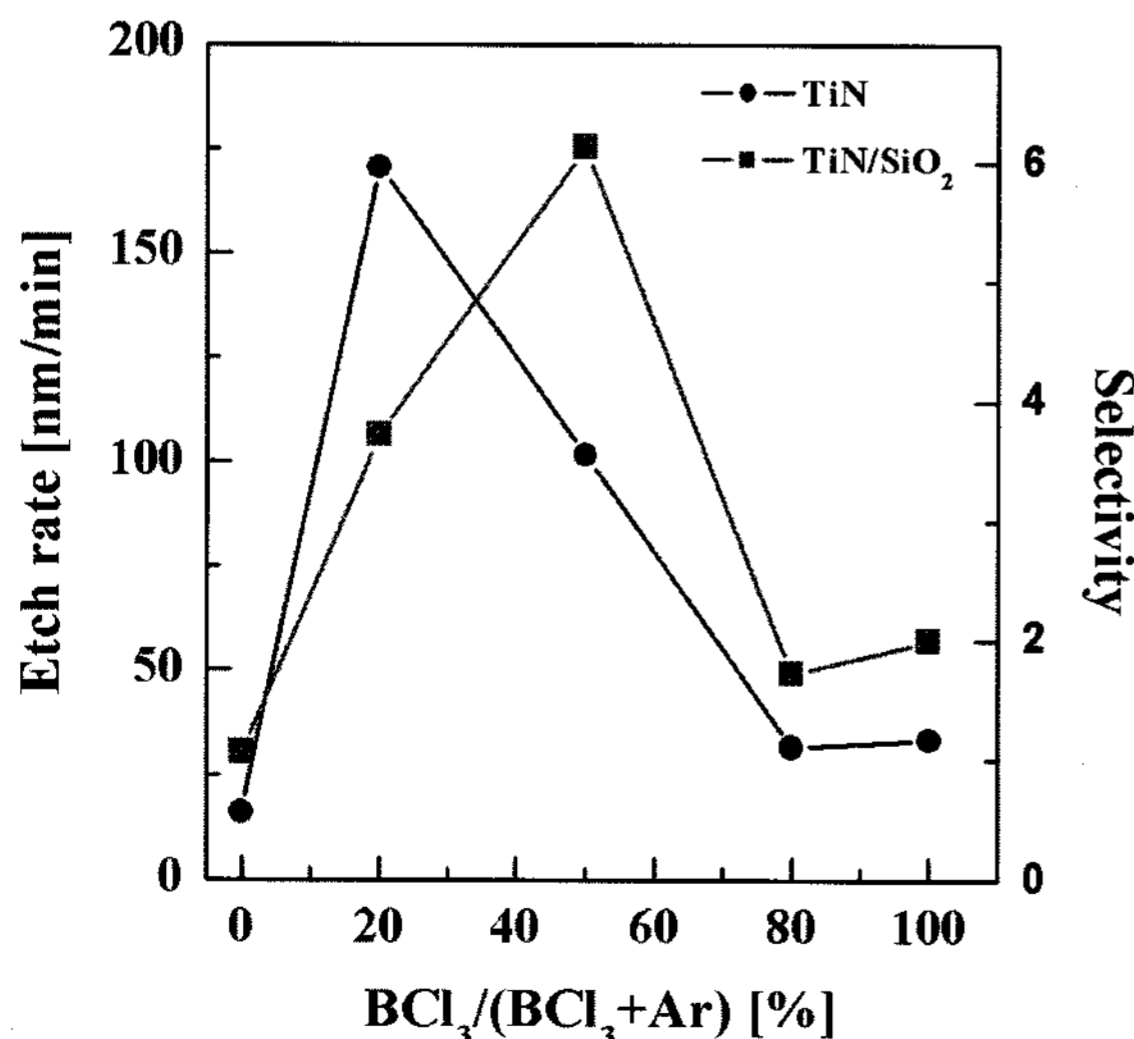


Fig. 1. Etch rate of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO_2 as a function of the BCl_3/Ar gas mixing ratio.

voltage, 500 W의 RF power, 15 mTorr의 공정압력으로 고정시켰다.

그림 1에서와 같이 $\text{BCl}_3(20\%)/\text{Ar}(80\%)$ 에서 170.6 nm/min으로 최고 식각 속도를 나타내고 있으며, BCl_3 가스의 첨가비가 20% 이상으로 점점 증가함에 따라 식각속도는 감소되는 것을 알 수 있다. $\text{BCl}_3(20\%)/\text{Ar}(80\%)$ 에서 식각속도가 증가하는 것은 Ar 가스가 증가함에 따라서 발생된 물리적 식각의 증가로 Ar^+ 이온에 의하여 TiN 결합이 분리되고, Ti가 Cl과 결합하여 TiCl_x 를 형성하게 된다고 판단된다. 이 식각의 부산물로 TiCl_2 , TiCl_3 와 TiCl_4 등이 있는데, TiCl_4 기체의 Gibbs free energy는 -726.764 kJ/mol이고, TiCl_3 의 Gibbs free energy는 기체일 때 -524.829 kJ/mol, 고체에서는 -654.451 kJ/mol이다. Gibbs free energy를 비교하여 보면 TiCl_4 가 가장 낮으므로 TiCl_4 의 형태로 가장 많은 반응이 이루어질 것으로 예상된다. 또한 이 식각 부산물의 녹는점은 TiCl_2 이 1035°C 으로 높고, TiCl_3 는 425°C , TiCl_4 는 -24.12°C 로 낮다. 따라서 낮은 녹는점 때문에 TiCl_4 는 빠르게 휘발하고, TiCl_2 와 TiCl_3 는 TiN 박막의 표면에 잔류할 것으로 예상되며, 이를 Ar^+ 이온의 물리적 식각에 의하여 효과적으로 제거할 수 있다고 사료된다⁴⁾. 또한 Ar 가스만으로 식각하였을 때는 16 nm/min으로, 낮은 식각 속도를 나타냈다. SiO_2 에 대한 TiN의 식각 선택비는 $\text{BCl}_3(50\%)/\text{Ar}(50\%)$ 에서 6.1로 가장 높은 값을 나타내고 있다.

BCl_3/Ar 의 가스 비율에 따른 식각의 경향성을 분석하기 위하여 OES를 이용한 플라즈마 분석을 진

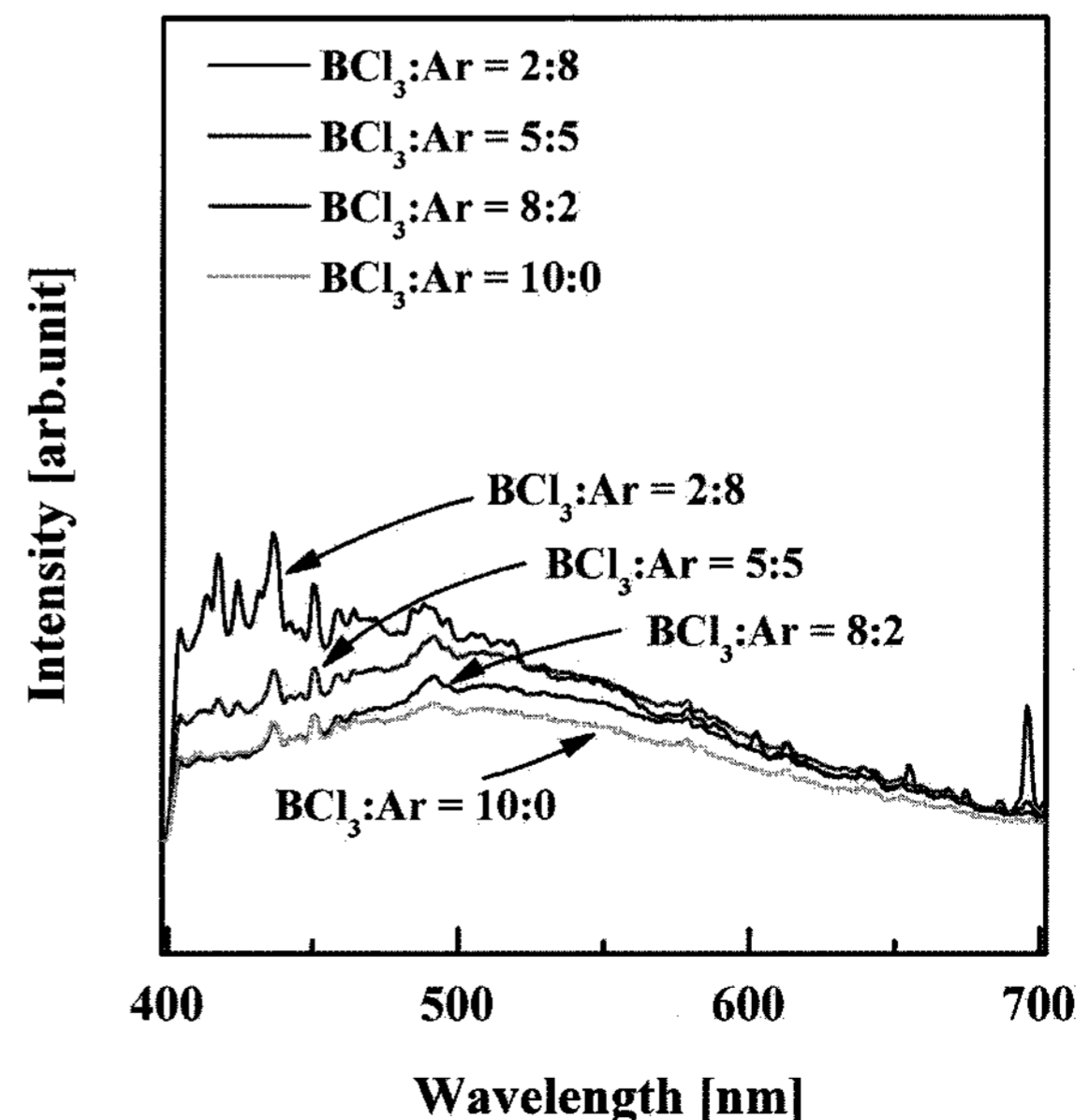


Fig. 2. Optical emission spectrum from 400 nm to 700 nm wavelength as a function of the BCl_3/Ar gas mixing ratio.

행하였다. 원소별 대표적 파장은 Ar(750.4 nm), Cl⁺ (481.9 nm) 그리고 Cl²⁺(460.8 nm)으로 선택하였다⁵⁾.

그림 2는 -100 V의 DC bias voltage, 500 W의 RF power, 15 mTorr의 공정 압력 그리고 총 가스 유량 20 sccm의 조건에서 OES를 이용한 BCl₃/Ar 플라즈마의 스펙트럼 분포를 400 nm에서 700 nm까지의 파장을 나타낸 것이다. BCl₃/Ar 플라즈마의 400 nm에서 700 nm까지의 파장이 분자밴드의 스펙트럼으로 존재하는 것을 보이고, BCl₃ 20%에서 가장 높은 강도를 나타낸다. 그리고 BCl₃ 100%로 갈수록 스펙트럼의 강도가 줄어드는 경향을 나타내고 있다. 스펙트럼의 강도는 여기상태의 원소의 밀도와 비례관계에 있다^{6-8,11)}. 따라서 BCl₃ 20%에서 BCl₃ 100%로 증가할수록 여기상태의 원소 밀도가 줄어드는 것을 알 수 있다.

그림 3은 BCl₃/Ar 플라즈마의 스펙트럼 분포를 600 nm에서 900 nm까지의 파장을 나타낸 것이다. 400 nm에서 700 nm까지의 파장에서와 같이, BCl₃ 20%에서 원자의 스펙트럼 강도가 가장 높음으로 나타났다. 따라서 BCl₃ 20%에서 식각 공정에 필요한 활성종의 밀도가 대부분의 파장에서 가장 높음을 알 수 있다. 물리적 식각에 사용되는 Ar⁺ 이온들과 화학적 식각에 주로 사용되는 Cl_x 라디칼들이 BCl₃(20%)/Ar(80%)에서 가장 많이 생성된다고 할 수 있다. 다음은 TiN 식각에 필요한 BCl₃/Ar 플라즈마의 이온 및 라디칼들의 특정 파장에 따른 강도에 대해서 분석을 해봄으로서 식각 속도의 경향성을 분석을 진행하였다⁹⁾.

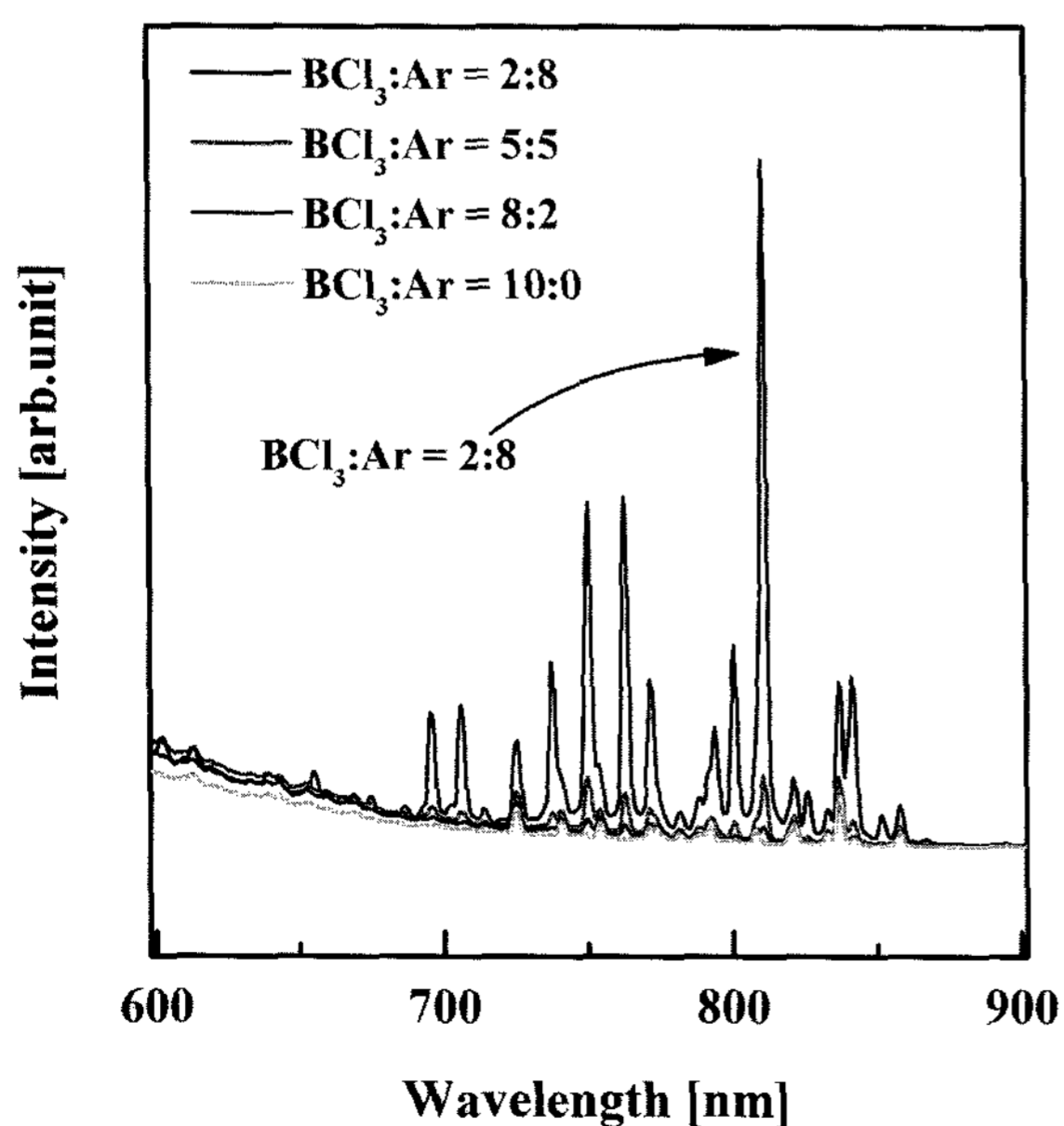


Fig. 3. Optical emission spectrum from 600 nm to 900 nm wavelength as a function of the BCl₃/Ar gas mixing ratio.

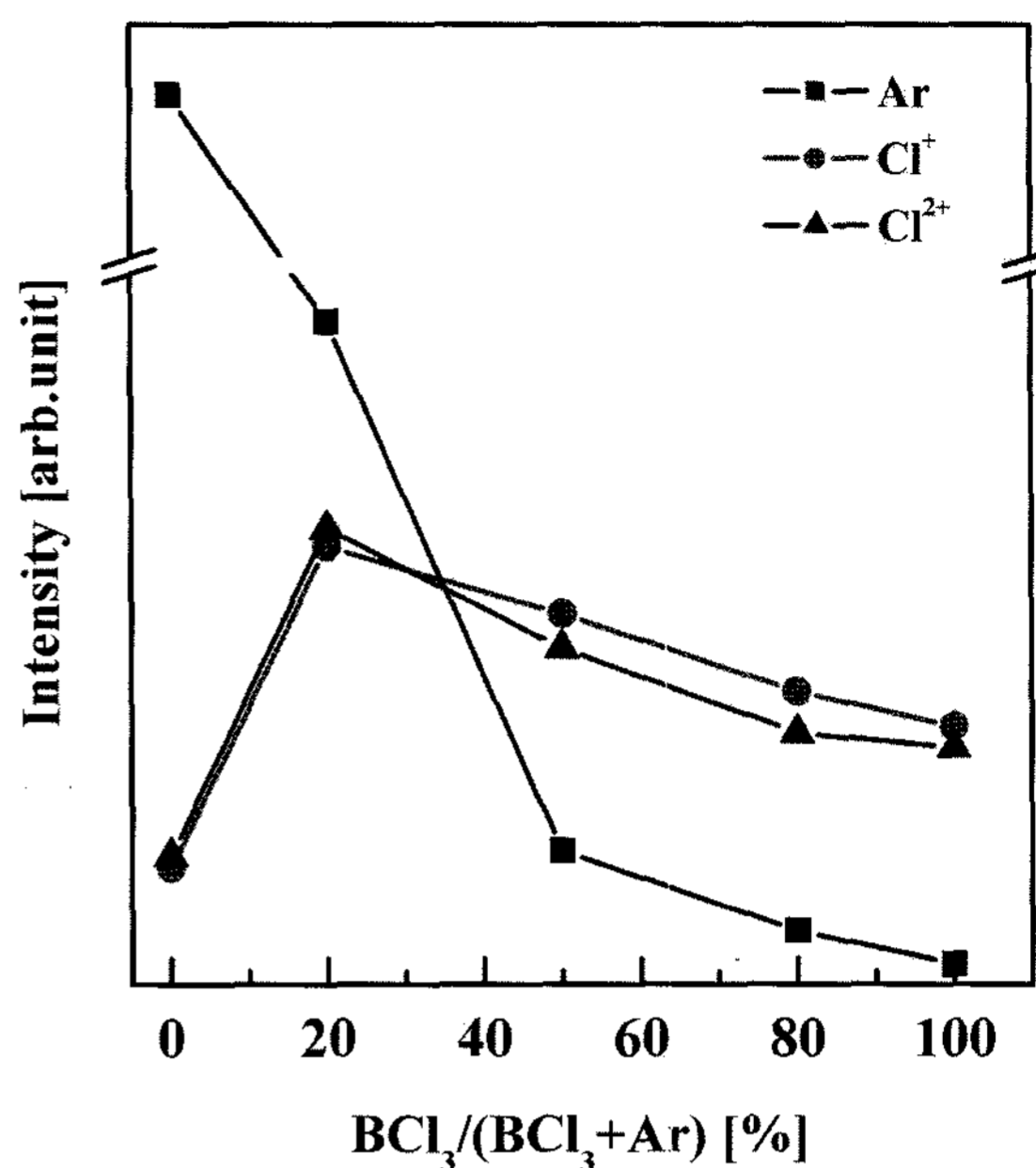


Fig. 4. Intensity of wavelength of Ar, Cl⁺ and Cl²⁺ as a function of the BCl₃/Ar gas mixing ratio.

그림 4는 Ar(750.4 nm), Cl⁺(481.9 nm) 그리고 Cl²⁺(460.8 nm)의 특정 파장에 따른 파장의 강도를 BCl₃/Ar의 비율에 따라 나타낸 것이다. 스펙트럼의 강도는 여기상태의 원소의 양이 많아질수록 증가하게 된다. 여기상태의 원소는 전자충돌에 의해 발생된 것이므로 전자의 양이 증가할수록 많아짐을 알 수 있다. 챔버내에서 전자가 많아진다는 것은 이온과 라디칼의 양도 많아짐을 의미한다. 즉, 챔버내의 스펙트럼 강도는 화학적 식각에 필요한 이온과 라디칼들의 양과 비례적인 관계가 있음을 알 수 있다. BCl₃(20%)/Ar(80%)에서 화학적 식각에 필요한 Cl-base의 라디칼들의 밀도가 다른 조건들 보다 높고, 또한 물리적 식각에 필요한 Ar⁺ 이온의 밀도도 상당히 높음을 보인다. 즉, 화학적 식각에 필요한 라디칼들과 물리적 식각에 필요한 Ar⁺ 이온들의 양이 BCl₃(20%)/Ar(80%) 가스 혼합 조건에서 가장 많이 발생한다는 것을 알 수 있다. 따라서 TiN의 효율적 제거는 Ar⁺ 이온과 Cl_x 라디칼의 밀도에 의존하고 있음을 확인할 수 있다^{10,11)}.

그림 5는 RF power의 변화에 따른 TiN 박막의 식각 속도와 SiO₂와의 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 공정 변수는 -100 V의 DC bias voltage, BCl₃ (20%)/Ar(80%)의 가스 혼합비, 15 mTorr의 공정 압력으로 고정시켰다. 그림 5를 살펴보면, RF power 700 W에서 548.5 nm/min으로 최고의 식각 속도를 보였고, 대체적으로 RF power가 증가할수록 식각 속도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 RF power가 증가함에 따라 TiN 박막과 SiO₂를 식각할

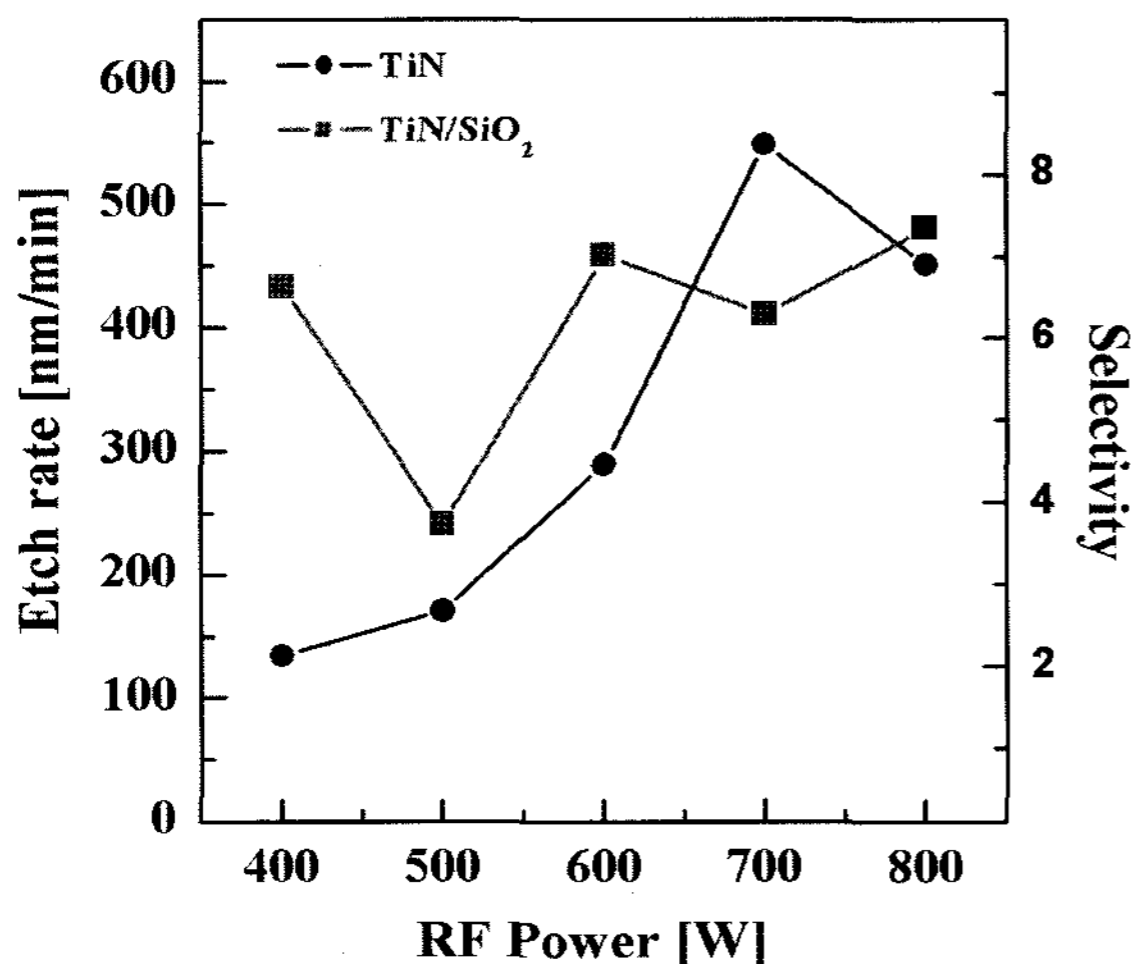


Fig. 5. Etch rate of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO₂ as a function of RF power.

수 있는 이온과 라디칼들의 농도를 증가시키기 때문이라고 생각된다. SiO₂에 대한 TiN의 식각 선택비는 RF power가 500 W일 때를 제외하면 비슷한 선택비를 보인다. 이는 RF power의 증가에 따른 이온과 라디칼들의 농도의 증가가 TiN 박막과 SiO₂ 박막에 모두에 영향을 미쳐 식각속도의 동반 증가에 의한 것이라고 판단된다.

그림 6는 가스 혼합비를 BCl₃(20%)/Ar(80%), RF power를 500 W, 공정 압력을 15 mTorr으로 고정시키고, DC bias voltage를 변화시켰을 때의 TiN의 식각속도와 선택비를 나타낸 것이다. DC bias voltage가 -50 V에서 -200 V로 증가하면서 식각속도는 증가하고 있다. 이는 DC bias voltage의 증가에 따라 플라즈마 내의 이온은 보다 더 가속화 되고, 이에 따른 이온의 선속과 에너지가 증가가 박막 표면에 있던 식각 부산물들을 더 효과적으로 제거하여 식

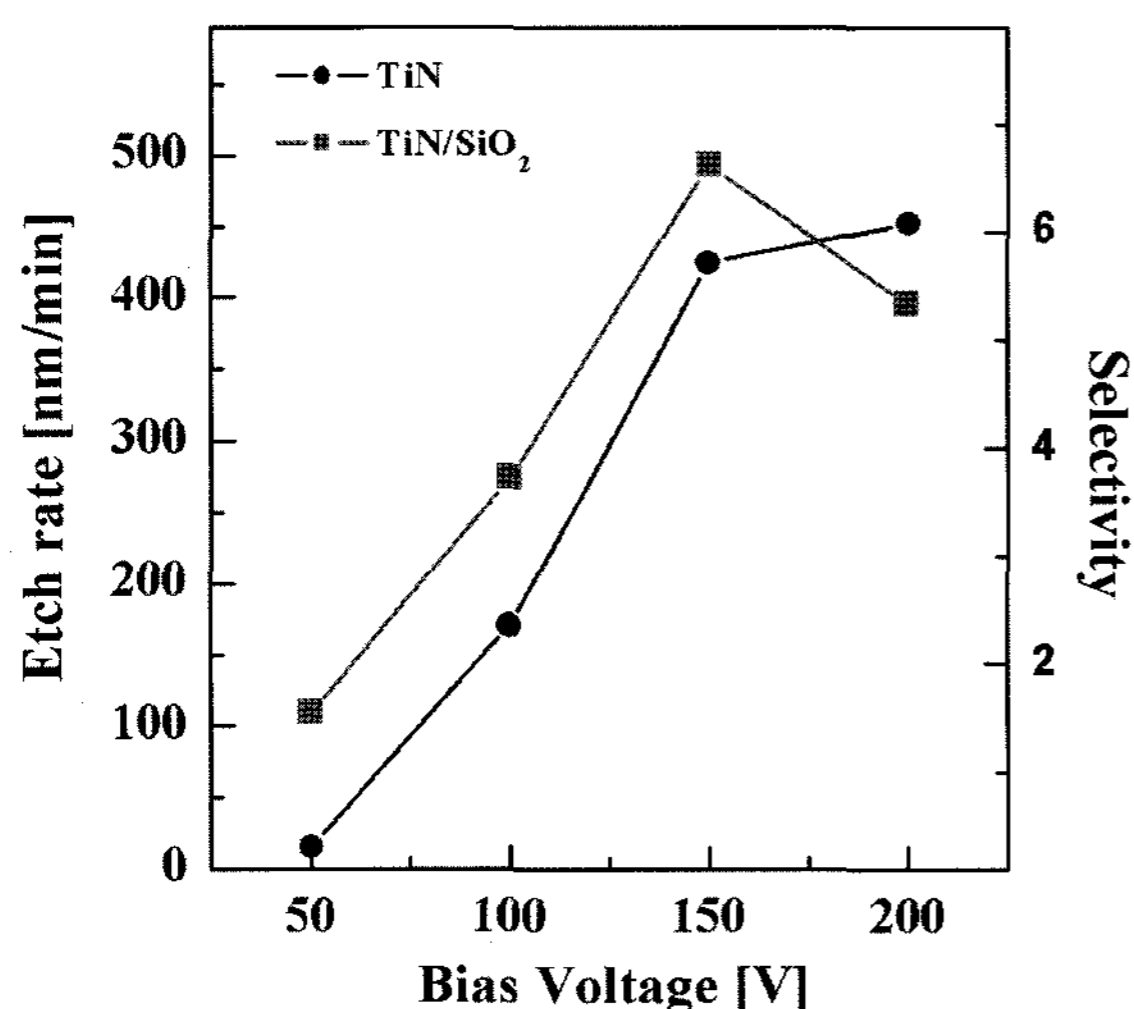


Fig. 6. Etch rate of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO₂ as a function of DC bias voltage.

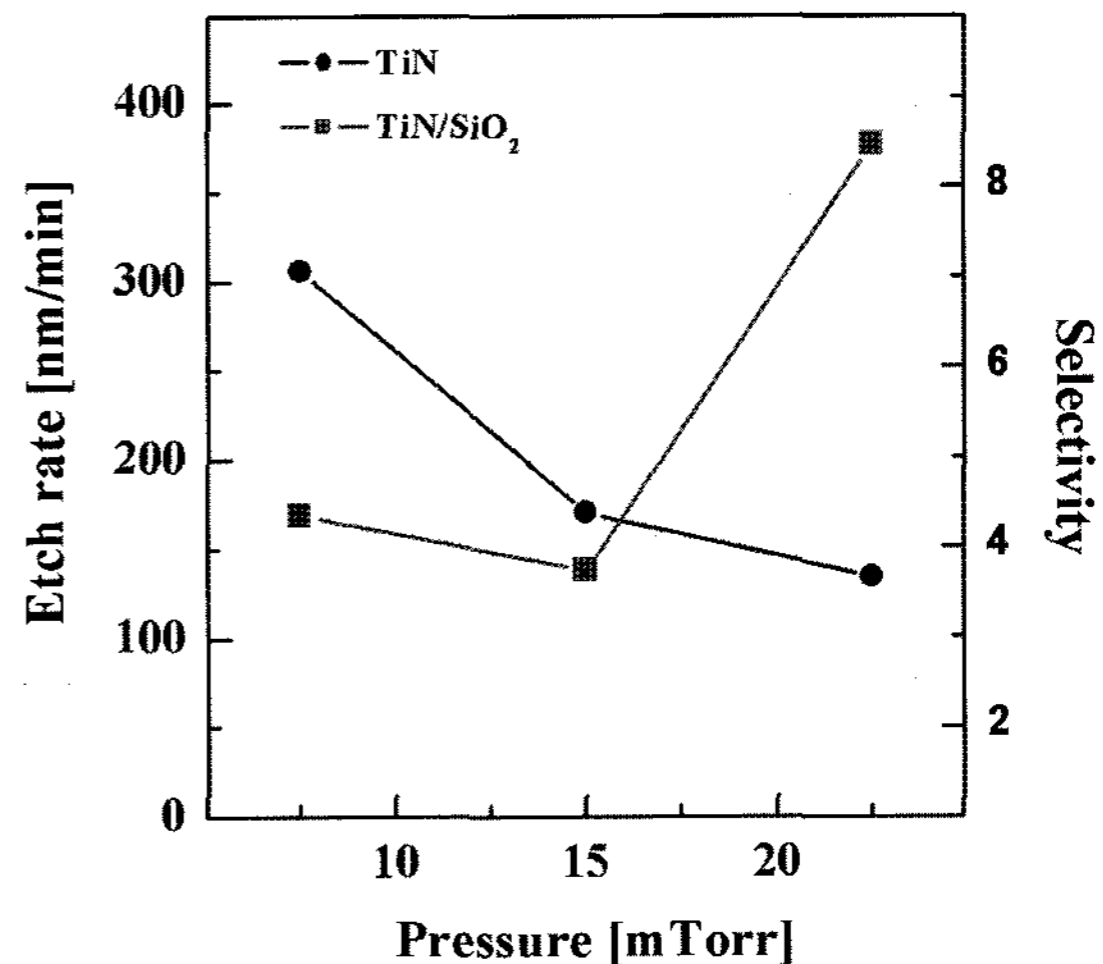


Fig. 7. Etch rate of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO₂ as a function of process pressure.

각속도를 증가한 것으로 사료된다¹²⁾. TiN과 SiO₂의 선택비는 -150 V에서 6.6으로 가장 높았으나, SiO₂와의 선택비는 -50 V에서 -200 V까지 증가함에 따라 대체적으로 선택비가 증가하는 현상이 관찰된다. 이는 TiN 박막은 물리적 식각의 영향을 많이 받는 반면, SiO₂ 박막은 TiN 박막보다 상대적으로 물리적 식각의 영향을 덜 받기 때문이라고 판단된다.

그림 7은 가스 혼합비를 BCl₃(20%)/Ar(80%), RF power를 500 W, DC bias voltage를 -100 V로 고정시키고, 공정 압력의 변화에 따른 식각 속도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 7에서 알 수 있듯이 공정 압력이 7.5 mTorr에서 15 mTorr로 높아짐에 따라 식각속도는 306.2 nm/min에서 134.6 nm/min으로 감소한다. 이러한 현상은 공정 압력이 높아지면서 라디칼 밀도는 증가하나 평균자유행로가 짧아져 박막에 충돌하는 이온의 물리적 식각 에너지가 감소하고, 이온들과 라디칼들의 충돌에 의한 산란현상도 늘어나기 때문에 물리적 식각의 감소가 일어나 식각 속도의 감소가 일어난다고 판단된다¹³⁾. SiO₂에 대한 TiN의 선택비는 22.5 mTorr에서 8.4로 가장 높았고, 15 mTorr에서 3.8로 가장 낮은 경향을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 BCl₃/Ar 가스를 기반으로 유도결합 플라즈마를 이용하여 TiN과 SiO₂를 식각 실험을 수행 하였다. 가스 혼합비 BCl₃(20%)/Ar(80%)에서 170.6 nm/min으로 가장 높은 식각 속도를 보였고, RF power 700 W에서 548.6 nm/min으로 최고의 식각 속도를 보였다. 그리고 DC bias voltage가 증

가할수록 공정압력이 낮아질수록 TiN의 식각속도는 증가함을 알 수 있다. OES 진단결과 BCl₃(20%)/Ar(80%)의 가스 혼합비에서 400 nm에서 850 nm사이의 파장대에서 전체적으로 가장 높은 강도를 보였다. 위 결과를 고려하면, TiN의 식각은 화학적 식각의 도움에 의한 물리적 식각 메커니즘이고, 가스 혼합비 BCl₃(20%)/Ar(80%), RF power 700 W, DC bias voltage -200 V 그리고 공정압력 7.5 mTorr에서의 식각속도는 최대가 될 것이라고 예측할 수 있다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 부품·소재 기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. L. Gouil, O. Joubert, G. Cunge, T. Chevolleau, L. Vallier, B. Chenevier, I. Matko, J. Vac. Sci. Technol. B, 25 (2007) 767-778.
2. 김관하, 김경태, 김종규, 우종창, 강찬민, 김창일, 대한전기학회논문지, 5(2) (2007) 349-354.

3. W. T. Chang, T. E. Hsieh, C. J. Lee, J. Vac. Sci. Technol. B, 25 (2007) 1265-1269.
4. W. S. Hwang, J. H. Chen, W. J. Yoo, V. Bliznetsov, J. Vac. Sci. Technol. A, 23(4) (2005) 964-970.
5. D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, (2004) 10(3)-10(15).
6. B. Y. Jeong, M. S. Hwang, C. M. Lee, M. H. Kim, Kor. Inst. Met. & Mater., 38(6) (2000) 823-828.
7. I. M. Dharmadasa, M. Ives, J. S. Brooks, G. H. France, S. J. Brown, Semicond. Sci. Technol., 10 (1995) 369-372.
8. A. Pastol, Y. Catherine, J. Phys. D: Appl. Phys., 23 (1990) 799-805.
9. J. W. Lee, Y. T. Lim, I. K. Beak, S. Y. Yoo, G. S. Cho, M. H. Jeon, J. Y. Leem, S. J. Pearton, Applied Surface Science, 233(1-4) (2004) 402-410.
10. G. H. Kim, K. T. Kim, D. P. Kim, C. I. Kim, Thin Solid Films, 475(1-2) (2005) 86-90.
11. 염근영, "플라즈마 식각기술", 미래컴, (2006) 384-391.
12. H. K. Kim, J. W. Bae, K. K. Kim, S. J. Park, T. Y. Seong, I. Adesida, Thin Solid Film, 447-448 (2004) 90-94.
13. J. W. Lee, W. T. Lim, I. K. Baek, S. R. Yoo, M. H. Jeon, G. S. Cho, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, Solid-State Electronics, 48 (2004) 189-192.