

Metal 게이트 전극을 위한 TiN 박막의 건식 식각 특성

엄두승, 우종창, 박정수, 김창일*

중앙대학교 전자전기공학부

Dry Etch Characteristics of TiN Thin Film for Metal Gate Electrode

Doo-Seung Um, Jong-Chang Woo, Jung-Soo Park, Chang-Il Kim*

School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University

(Received August 3, 2009 ; revised August 24, 2009 ; accepted August 30, 2009)

Abstract

We investigated the dry-etching mechanism of the TiN thin film using a Cl_2/Ar inductively coupled plasma system. To understand the effect of the Cl_2/Ar gas mixing ratio, we etched the TiN thin film by varying Cl_2/Ar gas mixing ratio. When the gas mixing ratio was 100% Cl_2 , the highest etch rate was obtained. The chemical reaction on the surface was investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine etched profiles of the TiN thin film.

Keywords: Etching, TiN, Plasma, ICP, Cl_2/Ar

1. 서 론

반도체 공정기술은 나노급 제조 기술로서 많은 변화를 거듭해왔고, 현재도 소자의 크기를 줄이고, 안정적인 동작과 빠른 속도의 소자 구현을 위해서 많은 연구가 진행 중이다.

트랜지스터 크기를 줄이고, 동작 전압을 낮추기 위해서 트랜지스터의 게이트 폭을 줄이고, 산화막(SiO_2)을 고-유전막(high- k)으로 대체하여 게이트에서의 누설전류를 줄이려는 연구가 진행 중이다. 또한 금속 배선 사이의 RC delay를 줄이기 위해서 저-유전막(low- k)과 저-저항성 금속 물질을 연구하고 있다¹⁻³⁾. 최근 알루미늄(Al) 배선을 대체할 금속 배선으로 구리(Cu)를 주목하고 있다. 구리는 알루미늄과 비교하여 약 40% 정도 낮은 비저항을 지니고, 알루미늄 배선의 문제점으로 지적되어온 전자이주현상이 낮기 때문에 차세대 금속배선으로 각광받고 있다. 그러나 구리는 쉽게 확산되는 치명적인 성질을 가지고 있기 때문에 확산 방지막이 필수적

이다. 최근에 연구되고 있는 확산 방지막은 TaN, TiN, WN 등과 같은 금속질화물들이다. 확산 방지막으로 사용되는 TaN과 TiN은 metal(Cu)/high- k stack에서의 전극으로 사용될 수 있기 때문에 지속적인 연구가 필요하다⁴⁻⁹⁾.

본 연구에서는 Cl_2/Ar 의 가스 혼합비에서, 유도결합 플라즈마(ICP: Inductively coupled plasma) 식각 장치에서의 식각 특성을 알아보았다. TiN 박막표면에서의 화학적 반응들은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의해서 조사되었고, TiN 박막의 표면 및 측면 형상은 FE-SEM(Field emission scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

2. 실 험

본 실험에서 건식 식각 공정은 유도결합 플라즈마(ICP) 시스템을 이용하여 진행되었다. 실험에서 사용된 원통형 챔버의 지름은 26 cm이고, 하부 기판에서 상부의 석영 창(quartz window)까지의 거리는 9 cm이다. 상부에 3.5턴의 구리 코일은 플라즈마를 형성하기 위한 13.56 MHz의 주파수를 가지는

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

RF 전원에 연결되어있으며, 하부에도 13.56 MHz 주파수의 RF 전원이 연결되어 기판에 도달하는 이온 에너지를 제어할 수 있다. 챔버 내의 압력은 mechanical pump와 turbo-molecular pump를 직렬 연결하여 기본 압력을 10^{-6} Torr까지 유지하였고, throttle valve를 이용하여 내부의 압력을 조절하였다.

본 실험에서 사용된 TiN 박막은 TiN/SiO₂/Si의 구조로 증착되었고, TiN 박막의 두께는 200 nm였다. 500 W의 상부 RF 전력, -150 V의 하부 DC 역전압, 15 mTorr의 공정 압력, 40°C의 기판 온도 그리고 20 sccm의 총 가스 유량을 기본 공정 조건으로 하였다. TiN 박막의 식각은 Cl₂/Ar의 가스 혼합비의 변화에 따라 진행되었고, depth profiler(alpha-step 500, KLA Tencor)를 이용하여 식각률을 측정하였다. 표면의 화학적 구성 및 변화는 XPS(SIGMA PROBE, Thermo VG Scientific)를 이용하였고, 표면과 측면의 형상은 FE-SEM(Sirion 400, FEI)을 이용하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 Cl₂와 Ar 가스의 혼합비에 따른 TiN 박막의 식각률과 SiO₂와의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 식각 공정 변수는 500 W의 상부 RF 전력, -150 V의 하부 DC 역전압, 15 mTorr의 공정 압력, 40°C의 기판 온도 그리고 20 sccm의 총 가스 유량으로 고정시켰다¹⁰.

TiN 박막의 식각률은 Cl₂의 혼합비가 높아질수록 증가하는 경향을 보였고, Cl₂(100%)에서 가장 높은

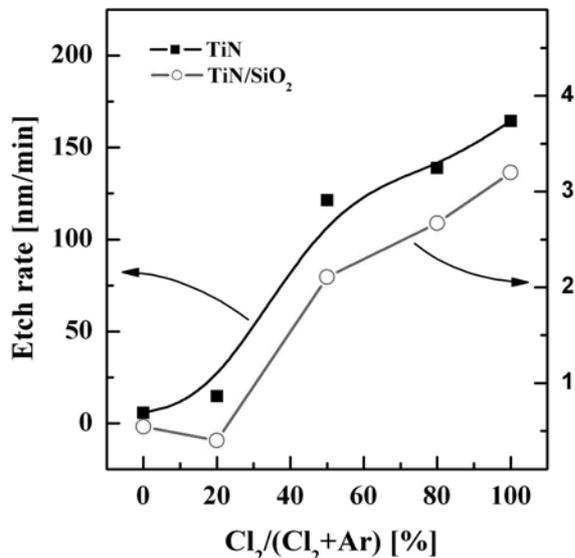


Fig. 1. Etch rate of TiN thin film and selectivity of TiN thin film to SiO₂ as a function of the Cl₂/Ar gas mixing ratio.

Table 1. Gibb's free energy of etch products

| | Reaction | ΔG°_f (kJ/mol) |
|-----|-----------------------|-----------------------------|
| TiN | TiCl ₂ [g] | -244.529 |
| | TiCl ₃ [g] | -524.829 |
| | TiCl ₄ [g] | -726.764 |

Table 2. The melting point and boiling point of the etch products

| Compounds | TiCl ₂ | TiCl ₃ | TiCl ₄ |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Melting point | 1035°C | 425°C | -24.13°C |
| Boiling point | 1500°C | 960°C | 136.45°C |

식각률을 얻을 수 있었다. 이때의 식각률은 164.4 nm/min이었다. 표 1은 예상되는 화학반응의 Gibb's free energy를 나타낸 것이다¹¹. 표 1에서 알 수 있듯이 TiCl_x 화합물 중 TiCl₄ 형태의 화합물이 가장 많이 형성될 것으로 예상할 수 있다. 표 2은 예상되는 식각부산물들의 녹는점과 끓는점을 나타낸 것으로, TiCl_x 화합물 중 TiCl₄의 녹는점과 끓는점이 가장 낮음을 볼 수 있다. 즉, Cl-라디칼들은 TiN 박막의 표면에서 대부분 TiCl₄의 화합물 형태로 반응하여, TiN 박막의 표면에서 대부분 휘발할 것으로 사료된다¹². 그림 1의 결과는 TiN 박막이 Ar 이온에 의한 물리적 식각에 비해 Cl-라디칼들에 의한 화학적 식각이 TiN 박막의 식각률에 큰 영향을 미친다고 사료된다.

TiN 박막과 SiO₂ 박막의 식각 선택비도 100% Cl₂ 가스에 의한 플라즈마에서 가장 높았다. 이것은 Cl₂ 가스의 함유량이 많아짐에 따라 TiN 박막이 SiO₂ 박막 보다 화학적 반응에 의한 영향을 더 많이 받았기 때문으로 사료된다⁹.

그림 2는 Cl₂와 Ar 가스 혼합비에 따른 식각 전·후의 TiN 박막의 표면의 XPS narrow scan spectra를 나타낸 것이다.

식각 전의 TiN 박막 표면과 식각 후의 표면에서 피크의 변화를 관찰할 수 있다. Cl₂/Ar 플라즈마에서 식각된 TiN 표면의 피크는 Cl-라디칼들이 TiN과 반응하여 나타난 것으로, 휘발성이 약한 식각부산물들이 반응 후 표면에서 휘발하지 못하고 남아 있는 것으로 사료된다¹³.

그림 3은 Cl₂/Ar 플라즈마에서 식각된 TiN 박막 표면의 SEM 사진으로, Cl₂와 Ar 가스 혼합비의 변화에 따른 식각 후의 표면 변화들을 보여주고 있다. 그림 3에서 보듯이 Cl₂의 혼합비가 많아질수록 표면의 잔류물들이 증가함을 볼 수 있다.

그림 3(a)는 100%의 Cl₂ 플라즈마에서 식각된 TiN 박막의 표면으로, Ti와 Cl의 결합으로 추정되는 잔

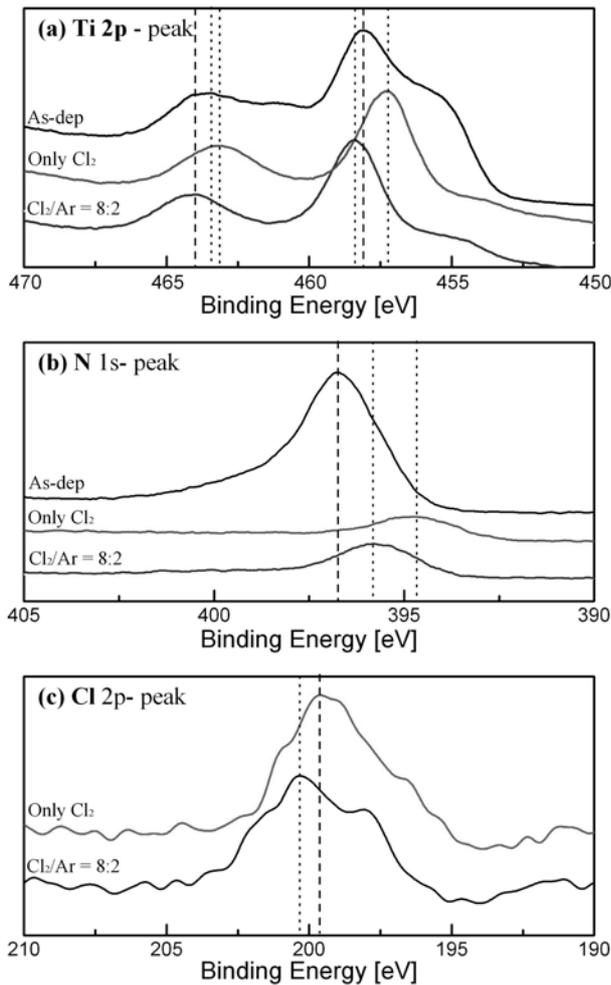


Fig. 2. XPS narrow scan spectra of the surface of the TiN thin film under Cl_2/Ar gas mixing ratio: (a) Ti 2p, (b) N 1s, (c) Cl 2p.

여물들이 보인다. 그림 3(b)는 $\text{Cl}_2(80\%)/\text{Ar}(20\%)$ 의 플라즈마에서 식각된 TiN 박막의 표면이다. TiN 박막의 측면에 노치현상이 관찰된다. 이것은 Cl_2 에 의한 화학적 반응이 우세하기 때문에 발생한 것으로 사료된다¹⁴⁾. 그림 3(c)는 $\text{Cl}_2(50\%)/\text{Ar}(50\%)$ 의 플라즈마에서 식각된 TiN 박막의 표면으로, TiN 측벽에 식각부산물로 추정되는 선을 볼 수 있다. 그림 3(d)는 $\text{Cl}_2(20\%)/\text{Ar}(80\%)$ 의 플라즈마에서 식각된 TiN 박막의 표면이고, 그림 3(e)는 100%의 Ar 플라즈마에서 식각된 TiN 박막의 표면이다. 그림 3의 형상들은 Cl_2 에 의한 화학적 식각과 Ar 이온에 의한 물리적 식각 후의 표면에 대한 경향을 보여준다. Cl_2 가스의 혼합비율이 증가할수록 표면의 잔류물들은 많아지고, Ar 가스의 혼합비율이 증가할수록 표면의 잔류물들이 감소함을 볼 수 있다.

Cl_2 와 Ar 가스를 이용한 유도결합 플라즈마 식각 장치에서 실행한 TiN 박막의 식각은 Cl_2 가스의 혼합비가 증가할수록 높은 식각률을 보였지만, 식각

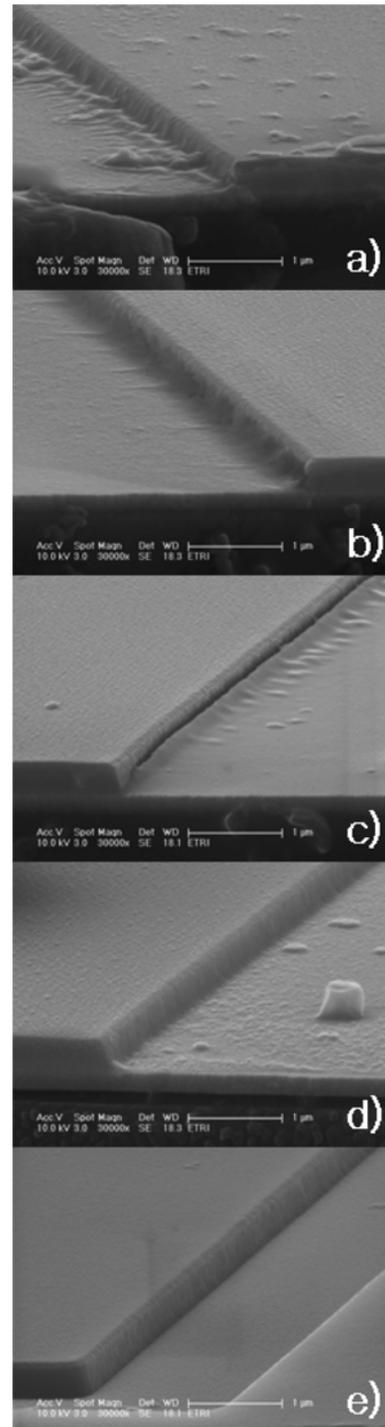


Fig. 3. SEM images of the surface of the TiN thin film after etching using different gas mixing ratio: (a) Only Cl_2 , (b) $\text{Cl}_2(80\%)/\text{Ar}(20\%)$, (c) $\text{Cl}_2(50\%)/\text{Ar}(50\%)$, (d) $\text{Cl}_2(20\%)/\text{Ar}(80\%)$, (e) Only Ar.

후 박막의 표면은 TiCl_2 또는 TiCl_3 로 추정되는 식각부산물들 다량이 표면에 잔류함을 볼 수 있었다. 이것은 Cl-라디칼에 의한 화학적 식각이 빠르게 진행되지만, 화학적 반응이 증가하는데 반해 물리적 스퍼터링 효과가 감소하여 상대적으로 휘발성이 약한 TiCl_2 나 TiCl_3 의 구조로 박막의 표면에 잔류하는

것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cl_2 와 Ar 가스를 기반으로 유도결합 플라즈마를 이용하여 TiN과 SiO_2 의 식각 실험을 수행하였다. Cl_2 가스의 혼합비가 높아질수록 TiN 박막의 식각률은 증가하였고, SiO_2 와의 선택비도 증가하였다. 100%의 Cl_2 에서 164.4 nm/min으로 가장 높은 식각률을 보였다. 그러나 SEM 사진을 이용하여 표면을 관찰한 결과, Cl_2 의 혼합비가 증가할수록 표면에 식각부산물로 추정되는 잔류물들이 증가함을 알 수 있었다. 식각 후 XPS 분석을 통하여 TiN 박막 표면의 화학적 변화를 관찰한 결과, TiN 박막 표면에 잔류물들은 TiCl_2 또는 TiCl_3 의 형태의 식각부산물이라고 판단된다.

참고문헌

1. M. Wittmer, Appl. Phys. Lett., 35 (1980) 456.
2. S. Ikeda, J. Palleau, J. Torres, B. Chenevier, N. Bourhila, R. Madar, J. Appl. Phys., 86 (1999) 2300.
3. J. E. Sundgren, Thin Solid Films, 128 (1985) 21.
4. H. K. Chiu, T. L. Lin, Y. Hu, K. C. Leou, H. C. Lin, M. S. Tasi, T. Y. Huang, J. Vac. Sci. Technol. A, 19(2) (2001) 445.
5. K. E. Elers, V. Saanila, P. J. Soininen, W. M. Li, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhannoja, W. F. A. Besling, Chem. Vap. Deposition, 8(4) (2002) 149.
6. J. Tonotani, T. Iwamoto, F. Sato, K. Hattori, S. Ohmi, H. Iwai, J. Vac. Sci. Technol. B, 21(5) (2003) 2163.
7. S. K. Rha, W. J. Lee, S. Y. Lee, Y. S. Hwang, Y. J. Lee, D. I. Kim, D. W. Kim, S. S. Chun, C. O. Park, Thin Solid Films, 320 (1998) 134.
8. H. Kim, C. Cabral, Jr., C. Lavoie, S. M. Rosnagel, J. Vac. Sci. Technol. B, 20(4) (2002) 1321.
9. K. Nakamura, T. Kitagawa, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, Vacuum, 80 (2006) 761.
10. J. W. Coburn, H. F. Winters, J. Vac. Sci. Technol., 16(2) (1979) 391.
11. W. S. Hwang, J. Chen, W. J. Yoo, V. Bliznetsov, J. Vac. Sci. Technol. A, 23(4) (2005) 964.
12. N. K. Min, M. Kim, K. H. Kwon, A. Efremov, H. W. Lee, S. Kim, J. Korean Phys. Soc., 51(5) (2007) 1686.
13. M. H. Shin, S. W. Na, N. E. Lee, J. H. Ahn, Thin Solid Films, 506-507 (2006) 230.
14. A. L. Gouil, O. Joubert, G. Cunge, T. Chevolleau, L. Vallier, B. Chenevier, I. Matko, J. Vac. Sci. Technol. B, 25(3) (2007) 767.