

He/BCl₃/Cl₂ 유도 결합 플라즈마를 이용한 TiN 박막의 식각 특성

우종창¹, 주영희¹, 박정수¹, 김창일^{1,a}

¹ 중앙대학교 전자전기공학부

A Study of the Dry Etching Properties of TiN Thin Film in He/BCl₃/Cl₂ Inductively Coupled Plasma

Jong-Chang Woo¹, Young-Hee Joo¹, Jung-Soo Park¹, and Chang-Il Kim^{1,a}

¹ School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received December 27, 2010; Revised August 12, 2011; Accepted August 24, 2011)

Abstract: In this work, we investigated to the etching characteristics of the TiN thin film in He/BCl₃/Cl₂ plasma. The etch rate was measured by the gas mixing ratio, the RF power, the DC bias voltage and the process pressure. The maximum etch rate in He/BCl₃/Cl₂ plasma was 59 nm/min. The etch rate increased as the RF power and the DC-bias voltage was increased. The chemical reaction on the surface of the etched the TiN thin films was investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The intensity of Ti 2p and N 1s peaks are varied during etching process. A new peak was appeared in He/BCl₃/Cl₂ plasma. The new peak was revealed Ti-Cl_x by Cl 2p peak of XPS wild scan spectra analysis.

Keywords: TiN, Etch, BCl₃, He, ICP

1. 서 론

현재 메모리 소자는 속도의 향상과 안정적인 동작을 위해 지속적으로 작아지고 있다. 하지만, 이런 이유로 인해 누설 전류에 의한 소자의 발열, 게이트에 발생하는 낮은 전도성 등과 같이 여러 문제가 발생하고 있다. 또한, 지금까지 이용되었던 소자 구조 및 공정 기술 등은 소자의 특성과 집적도 향상의 발전에는 한계점에 달했다. 이런 문제점들을 개선하기 위해서 새로운 구조와 물질들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구 중에서, 기존의 게이트 산화막을 대체하여 터널링을 방지하고, 효율을 향상시킬 수 있는 High-*k* 물질들이 현재 주목받고 있다. 이런 물질로는 HfO₂, Al₂O₃, ZrO₂ 등과 같이 유전상수가

크고, 밴드 갭 에너지가 높은 High-*k* 물질들이 있다. High-*k* 물질들은 터널링 문제를 해결하고 얇은 게이트 두께에도 정전용량을 보이는 것으로 알려졌다. 하지만, 실리콘과 결합할 경우 계층에 산화막이 형성되는 문제점을 가지고 있다. 따라서 High-*k* 물질을 사용하기 위해 호환성이 좋은 물질을 전극으로 사용하여 한다 [1-3]. 전극 물질로는 TiN, TaN 등이 있다. 이 중에 TiN 은 High-*k* 물질들의 전극으로 사용되기에 매우 적당한 물질이다. TiN 은 호환성이 우수하고, 낮은 비저항, 우수한 강도, 열역학 및 화학적 안정성과 낮은 확산 계수 등을 가지고 있다. 이런 이유로 인하여, 지금까지의 전극이나 Cu, Al의 확산 방지막 그리고 식각공정 시 하드 마스크로 사용되기도 한다 [4-6]. 그러나 이런 우수한 성질을 가지고 있지만, TiN 에 대해 많은 연구가 진행되어 있지 않다. 그 중에 단위공정 부분인 건식 식각 공정은 아직 미

a. Corresponding author: cikim@cau.ac.kr

흡하게 연구되어 있는 시점이다.

따라서, 본 연구에서는 He/BCl₃/Cl₂ 가스를 기반으로 유도 결합 플라즈마 (inductively coupled plasma, ICP) 시스템을 이용하여 TiN 박막의 식각 특성 연구하였다. 가스 혼합비, RF 전력, 직류 바이어스 전압과 공정압력에 대한 식각속도를 관찰하였고, 또한 식각 메커니즘을 더욱 상세하게 규명하기 위해 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 TiN 박막과 플라즈마 내의 라디칼과 시료 표면의 화학반응 분석을 통해 식각 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 0.85~1.15 Ω·cm의 비저항을 갖는 p형, 6인치 실리콘 웨이퍼에 TiN/SiO₂/Si 구조로 ALD (atomic layer deposition) 장비를 이용하여 200 nm 증착 하였다. 이와 같이 준비된 TiN 박막의 플라즈마 식각은 그림 1에서 보는 ICP 시스템을 이용하여 식각을 진행하였다. 그림 1의 ICP 시스템은 직경 26 cm의 구형 챔버로 구성되어 있으며, 석영창 위에 나선형의 평판 구리 코일에 13.56 MHz의 RF 전력을 인가하였으며, 바이어스 전압은 다른 13.56 MHz의 RF 전력에 연결하여 직류 전압을 조절하게 된다.

반응로 내부의 압력은 Edward E2M80 mechanical pump와 Alcatel ATP 900 HPC turbo-molecular pump를 이용하여 10⁻⁶ Torr 까지 진공을 유지하게 된다. 각각의 가스 유량은 MFC (mass flow controller)를 이용하여 조절하였고 기판과 터보 펌프의 온도는 냉각 칠러를 이용하여 일정하게 유지시켰다.

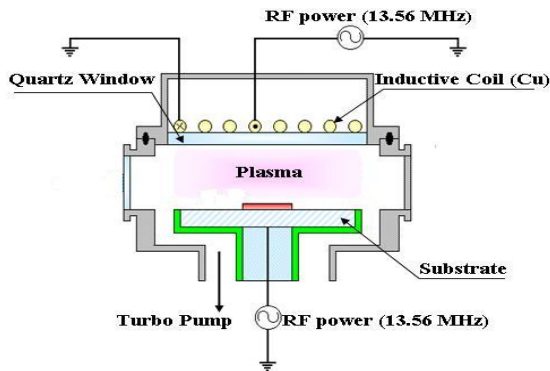


Fig. 1. Schematic diagram of the inductively coupled plasma system for TiN thin film etching.

이때의 공정 변수로는 500 W의 RF 전력, -100 V의 직류 바이어스 전압, 2 Pa의 공정압력, 40°C의 기판 온도로 고정하였다. TiN 박막의 식각속도는 surface profiler (alpha-step 500, KLA Tencor)를 사용하여 측정하였으며, 식각 전후의 TiN 박막 표면의 화학적 구성 및 변화를 알아보기 위해 XPS 분석을 진행하였다. 이 때 XPS 장비는 250 watts의 Mg Ka (1,486 eV)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 혼합 가스비 BCl₃/Cl₂=(15:5 sccm) 플라즈마에 He 가스를 첨가하였을 때 TiN 박막의 식각속도를 나타낸 것이다. 이때의 공정 조건은 RF 전력과 직류 바이어스 전압은 각각 500 W, -100 V이었으며, 공정압력은 2 Pa이다.

그림 2에서 He 가스를 20% 첨가하였을 때의 식각속도는 59 nm/min으로, BCl₃/Cl₂=(15:5 sccm) 에서 식각하였을 때 보다 약간 증가하였으며, He 가스가 20% 이상 첨가될수록 식각속도는 단조롭게 감소하였다.

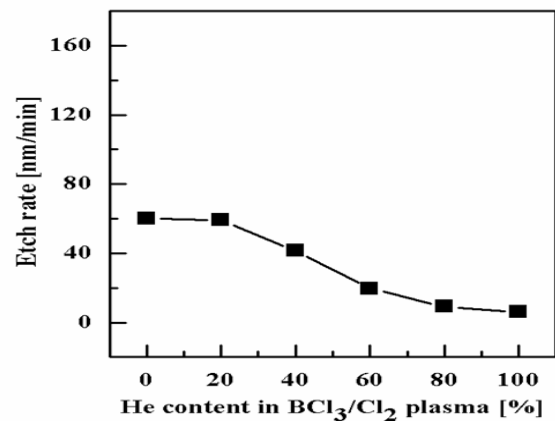


Fig. 2. The etch rate of the TiN thin films as a function of the gas mixing ratio.

이러한 결과를 볼 때, He 가스를 20% 첨가하였을 때는 He 이온이 Cl 라디칼의 해리에 도움을 주어 Cl 라디칼의 증가로 식각 속도가 미소하게 증가하였다. He 가스를 20% 이상 첨가함에 따라 He 이온의 도움에 의한 Cl 라디칼의 증가가 미미하여 전체적인 가스 함량에서 Cl 라디칼의 함량이 감소하게 된다. 따라서 He 가스를 증가할수록 전체적인 가스 함량에서 Cl

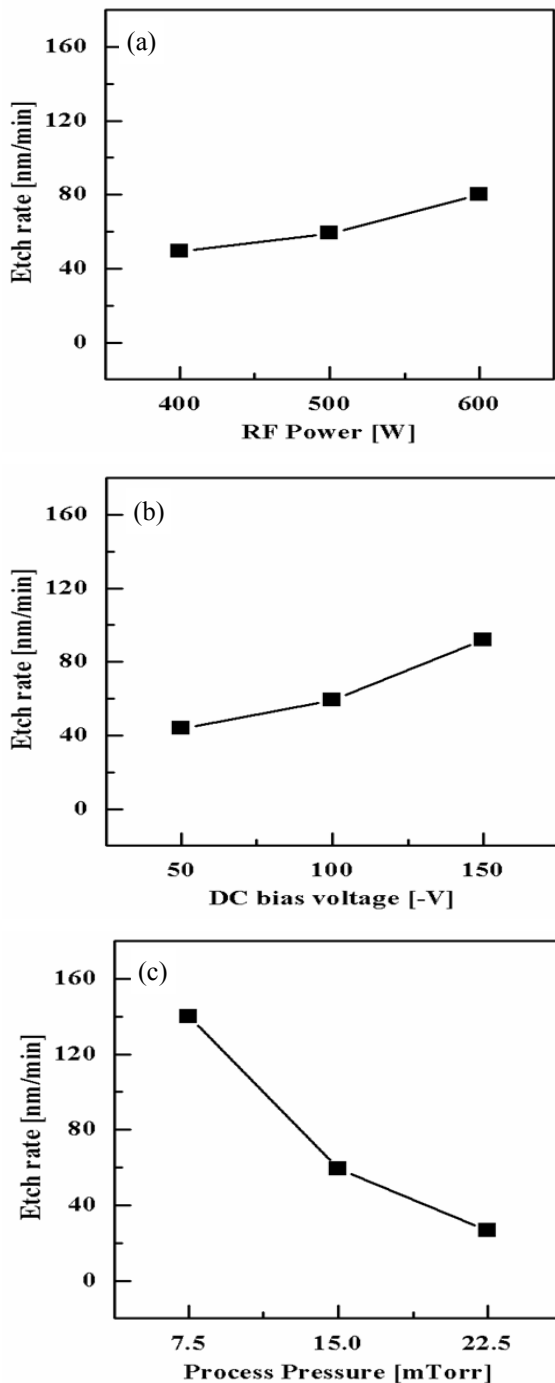


Fig. 3. The etch rate of the TiN thin films as functions of the other parameter. (a) RF power, (b) DC-bias voltage, (c) process pressure.

라디칼의 함량이 감소하게 되어 화학적인 식각반응이

감소하고 물리적인 스퍼터링 효과에 의해 식각이 진행된다고 사료된다. 이는 TiN 박막의 식각은 화학적인 반응에 의한 식각 메커니즘보다 물리적인 스퍼터링 효과에 의해 식각 메커니즘이 지배적이라고 판단된다.

그림 3은 혼합 가스비 $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2=(15:5 \text{ sccm})$ 플라즈마에 He 가스 20%를 첨가하였을 때, (a) RF 전력, (b) 직류 바이어스 전압과 (c) 공정압력에 따른 TiN 박막의 식각속도를 나타낸 것이다.

그림 3(a)에서의 공정 조건은 RF 전력과 직류 바이어스 전압은 각각 600 W, -100 V이었으며, 공정압력은 2 Pa이다. 이때의 TiN 박막은 RF 전력이 600 W일 때 80 nm/min 으로 최고 식각속도를 보였다. 이것은 RF 전력이 증가할수록 Cl 그리고 B 라디칼과 He 이온의 밀도가 증가하였기 때문에 물리적인 식각 뿐만 아니라 Cl 그리고 B 라디칼에 의한 TiN 박막 표면과의 활발한 화학적 반응으로 인해 식각속도가 증가된 것이다.

그림 3(b)는 직류 바이어스 전압에 따른 TiN 박막의 식각속도에 대해 나타낸 것이다. 이때의 공정 조건은 RF 전력은 500 W이었으며, 공정압력은 2 Pa이다. 직류 바이어스 전압은 -50 V에서 -150 V로 변화시켰다. 그림에서 보는 바와 같이 직류 바이어스 전압이 증가할수록 식각속도는 증가하였다. 이는 He 이온들이 웨이퍼로 향하는 운동 에너지를 증가시키고, 물리적인 스퍼터링 효과를 더욱 커지게 하기 때문이라 사료된다. 그림 3(c)는 공정 압력에 따른 식각속도를 나타낸 것이다. 이때의 공정 조건은 RF 전력과 직류 바이어스 전압은 각각 500 W와 -100 V이다. 식각속도는 공정 압력이 증가할수록 감소하였다. 여기서 공정압력이 감소하면 플라즈마 내 이온들의 평균자유행정이 길어져 이온의 에너지 손실이 없어 박막 표면에 도달할 수 있기 때문에 많은 양의 에너지를 전달할 수 있게 된다. 따라서 공정압력이 낮아지면 TiN 박막의 식각이 활발해져 식각속도가 증가하게 된다.

그러나 본 실험에서만 일어나는, 있을 수 있는 현상으로 아마도 He 가스가 증가하면서, 이온 에너지 손실이 일어났고, 또한, 공정 압력이 증가하면서 화학적 반응에 의한 식각이 나타난 것으로 판단이 된다.

TiN 박막 표면에서 라디칼과의 반응에 따른 식각 특성을 이해하기 위해서 XPS narrow scan 분석을 수행하였다.

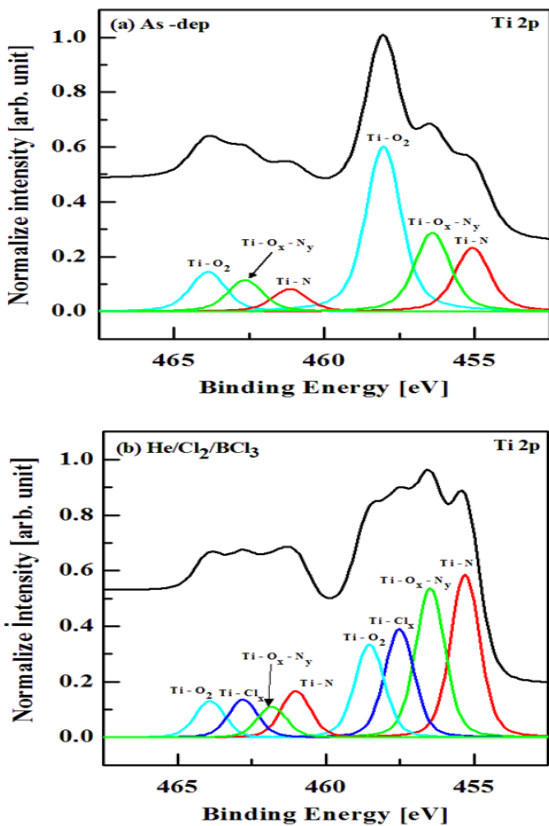


Fig. 4. X-ray photoelectron spectroscopy narrow scan spectra of the etched TiN thin film of Ti 2p. (a) As-deposited, (b) He/Cl₂/BCl₃ plasma.

그림 4는 혼합 가스비 Cl₂/BCl₃= (5:15 sccm) 플라즈마에 He 가스 20%를 첨가하였을 때, 식각한 TiN 박막 표면에서 XPS의 Ti 2p의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. He/BCl₃/Cl₂의 가스 혼합비를 변화시키는 동안 다른 식각 공정 변수는 500 W의 RF 전력, -100 V의 직류 바이어스 전압, 2 Pa의 공정 압력으로 고정하였다. 그림 4(a)와 (b)를 비교해 보면 각 peak들의 intensity가 변화하고 결합에너지 또한 변한 것을 볼 수 있다. 이것은 TiN 박막 표면에서 식각 공정 중에 분해와 재결합 등 여러 화학적 반응이 일어났기 때문으로 사료된다. 또한 Cl₂와 BCl₃와 같은 반응성 가스들에 의해 intensity가 크게 변한 것으로 보인다.

예를 들면 그림 4(b)에 새로운 peak이 생겨난 것을 볼 수 있다. 식각 공정 시 TiN 박막이 표면에서 Cl 라디칼과 반응을 한 후 TiCl_x 형태로 결합하게 되는데 대부분은 휘발성이 강한 TiCl₄ 형태로 결합하여 휘발하게

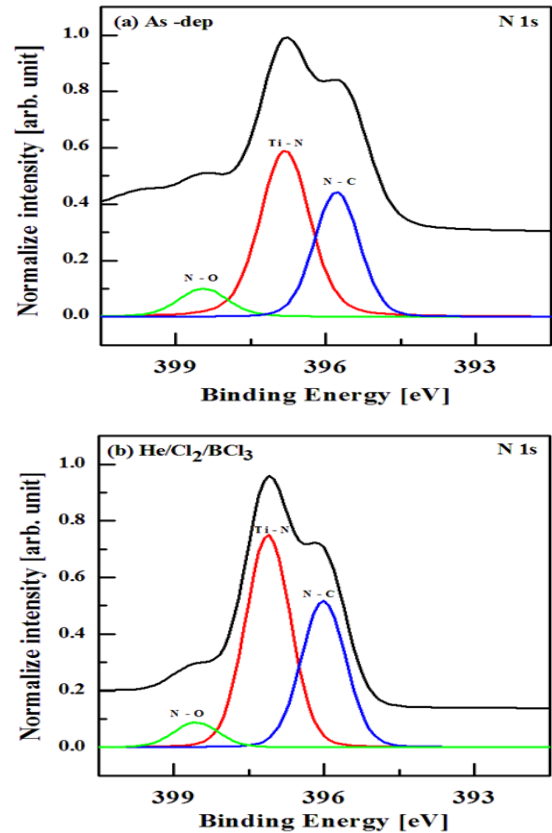


Fig. 5. X-ray photoelectron spectroscopy narrow scan spectra of the etched TiN thin film of N 1s. (a) As-deposited, (b) He/Cl₂/BCl₃ plasma.

된다. 하지만 일부는 끊는점이 높은 TiCl_x 형태로 결합하여 박막 표면에 그대로 잔류하게 된 것으로 사료된다 [7-9].

그림 5는 TiN 박막의 식각 전후의 N 1s 스펙트럼이다. N 1s 스펙트럼에서 결합에너지를 가지는 2가지의 중첩되는 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이것은 첫째 N-Ti 결합에 관련된 것으로 판단할 수 있다. 이것은 He 이온의 충격으로 인해 TiN 격자구조에서 더 많은 자유 질소가 생성되기 때문으로 판단된다. 이는 Cl₂/BCl₃ 가스에 He를 첨가함으로써 인해 Ti와 Cl 라디칼과의 화학적인 반응으로 인해 더 빠르게 깊게 질화물 결합을 깰 뿐만 아니라, N_xO_y 또는 N-C 라디칼의 형성으로 인해 N이 제거되어 식각속도가 증가된 것으로 사료된다 [7-9].

이를 뒷받침하기 위해 각각 Cl 2p와 B 1s peak을 XPS wild scan 분석을 진행하였다.

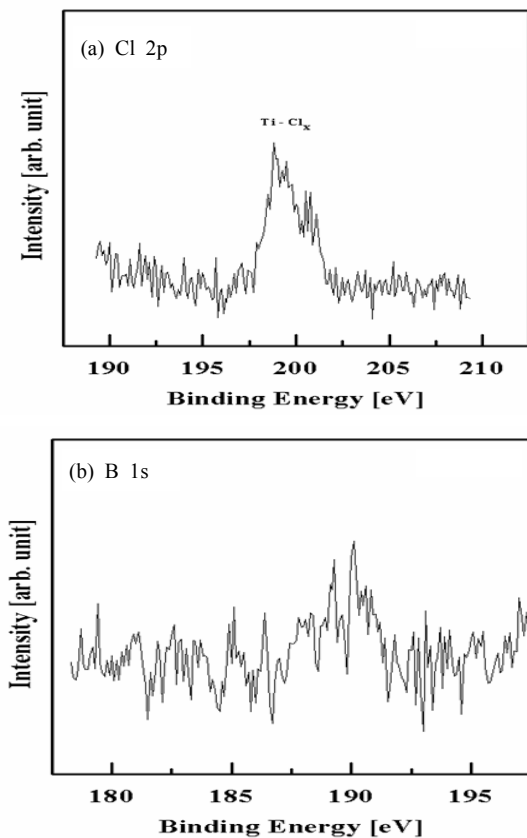


Fig. 6. X-ray photoelectron spectroscopy narrow scan spectra of the etched TiN thin film. (a) Cl 2p, (b) B 1s.

그림 6은 Cl 2p와 B 1s peak의 wild scan을 보여 주고 있다. 그림 6에서 보면 B 1s는 그대로 휘발하였고 Cl 2p는 TiN 박막 표면에 잔류했다는 것을 알 수 있다. 따라서 Cl이 TiN 박막과 반응하여 TiCl_x 형태로 박막 표면에 잔류한다고 사료된다. 이런 비휘발성 식각 부산물은 박막 표면에 그대로 남아 식각속도 향상에 영향을 주고, 소자의 전극에 쓰일 때 누설전류가 생길 수 있다고 사료되며, 추후 공정에서 TiN 박막과의 층간에 선택비를 고려하여 식각되어야 한다고 사료된다.

4. 결 론

본 실험에서, He/BCl₃/Cl₂ 혼합가스에서 TiN 박막의 공정조건에 따른 식각속도 변화와 박막 표면의 화학적 변화를 연구하였다. 식각속도를 확인하기 위한

실험에서는 혼합가스 비율과 RF 전압, 직류 바이어스 전압, 그리고 공정 압력을 변화시켰다. 그 결과 혼합가스 비에 He를 20% 첨가할 때 59 nm/min으로 가장 높은 식각속도를 보였으며, 그 이상 He를 증가 할수록 반응성 가스의 비율이 줄어들어 식각속도를 감소시켰다. RF 전압과 직류 바이어스 전압에서는 증가할수록 플라즈마의 밀도가 높아지고 이온 포격이 활발해져, 식각속도가 증가된 것을 확인하였다. 또한, 공정압력에 따른 실험에서는 공정압력이 낮을수록 플라즈마 내 평균자유행로가 길어져 식각속도가 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 공정을 뒷받침하기 위해 식각된 표면의 반응을 확인하기 위해, TiN 박막 표면에서 일어나는 화학적 변화는 XPS 분석을 통해 알아보았다. Ti 2p와 N 1s peak의 intensity와 결합에너지가 TiN 박막표면에서 화학반응들로 인해 변화된 것을 알 수 있었으며, 또한 Cl₂와 BCl₃와 같은 반응성 가스들로 인하여 박막 표면에 TiCl_x와 같은 비휘발성 식각부산물이 잔류된다는 것을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] G. K. Cellar and S. Cristoloveanu, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 4955 (2003).
- [2] S. Vitale, J. Kedzierski, and C. Keast, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B27**, 2472 (2009).
- [3] S. Mukhopadhyay, K. Kim, X. Wang, D. Frank, P. Oldiges, C. Chuang, and K. Roy, *IEEE Electron Devices Lett.*, **27**, 284 (2006).
- [4] S. H. Kim and J. G. Fossum, *Solid State Electron.*, **49**, 595 (2005).
- [5] S. Eminent, S. Cristoloveanu, R. Clerc, A. Ohata, and G. Ghiboudo, *Solid State Electron.*, **51**, 239 (2007).
- [6] H. Gottlob, T. Mollenhauer, T. Wahlbrink, M. Schmidt, T. Echtermeyer, J. Efavi, M. Lemme, and H. Kurz, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B24**, 710 (2006).
- [7] W. S. Hwang, J. H. Chen, W. J. Yoo, and V. Bliznetsov, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A23**, 964 (2005).
- [8] M. H. Shin, S. W. Na, N. E. Lee, and J. H. Ahn, *Thin Solid Films*, **506**, 230 (2006).
- [9] E. Sungauer, E. Pargon, and T. Lill, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B25**, 1640 (2007).