

BCl₃/He 유도결합 플라즈마를 이용한 TiN 박막의 식각 특성

주영희¹, 우종창¹, 김창일^{1,a}

¹ 중앙대학교 전자전기공학부

Dry Etching Characteristics of TiN Thin Films in BCl₃/He Inductively Coupled Plasma

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

¹ School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-759, Korea

(Received July 10, 2012; Revised August 10, 2012; Accepted August 23, 2012)

Abstract: We investigated the dry etching characteristics of TiN in TiN/Al₂O₃ gate stack using a inductively coupled plasma system. TiN thin film is etched by BCl₃/He plasma. The etching parameters are the gas mixing ratio, the RF power, the DC-bias voltages and process pressures. The highest etch rate is in BCl₃/He (25%:75%) plasma. The selectivity of TiN thin film to Al₂O₃ is pretty similar with BCl₃/He plasma. The chemical reactions of the etched TiN thin films are investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The intensities of the Ti 2p and the N 1s peaks are modified by BCl₃ plasma. Intensity and binding energy of Ti and N could be changed due to a chemical reaction on the surface of TiN thin films. Also we investigated that the non-volatile byproducts such as TiCl_x formed by chemical reaction with Cl radicals on the surface of TiN thin films.

Keywords: TiN, XPS, BCl₃/He, ICP, Etch

1. 서 론

MOSFET의 게이트 길이가 45nm 이하로 짧아짐에 따라 짧은 채널 효과의 문제점은 점점 심각해지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 여러 가지 물질들과 구조들이 연구되고 있다. 이러한 연구 중에서 metal/high-*k* 게이트 구조가 많은 주목을 받고 있다. High-*k* 물질은 유전 상수가 크고 밴드갭 에너지가 높아 터널링을 방지하고 얇은 게이트 두께에도 정전 용량을 가질 수 있는 것으로 알려졌다. 현재 많이 연구되고 있는 high-*k* 물질으로는 Al₂O₃, ZrO₂, HfO₂ 등이 있다. 하지만 이러한 high-*k* 물질들을 사용하기 위해서는 호환성이 좋은 전극 물질을 필요로 한다

[1-4]. 전극 물질로는 TiN, TaN 등이 있으며, 이 중에서 TiN은 metal/high-*k* 구조에서 전극으로 사용하기에 매우 적당한 물질이다. TiN은 high-*k* 물질과의 호환성이 우수하고, 우수한 강도, 열역학 및 화학적 안정성과 낮은 확산 계수를 가지고 있다. 이러한 우수한 성질로 인하여 확산 방지막 및 하드 마스크로 많이 사용되어지고 있다 [5,6]. 하지만 TiN 박막에 관한 식각 특성에 대해서는 몇몇 선행 연구가 진행되고 있다 [7,8]. 하지만 그 중 플라즈마를 이용한 건식 식각 공정에 대한 식각 프로파일은 아직 미흡한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 유도 결합 플라즈마 (inductively coupled plasma, ICP) 시스템을 이용하여 TiN 박막의 식각 속도 및 Al₂O₃와의 선택비를 연구하였다. BCl₃/He의 가스 혼합비, RF 전력, 직류 바

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

이어서 전압과 공정압력에 대하여 식각 속도와 선택비를 관찰하였으며, 식각 메커니즘을 규명하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 TiN 박막과 식각 시 발생하는 플라즈마 내의 라디칼과의 화학적 반응 분석하여 식각 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 RF 스퍼터링 시스템을 사용하여 SiO₂(10 nm)/Si 기판 위에 증착한 TiN과 Al₂O₃를 사용하였다. TiN과 Al₂O₃ 박막의 두께는 각각 200nm와 50 nm이다. 이와 같이 준비된 TiN과 Al₂O₃ 박막의 식각 특성을 알기 위해 그림 1에 나타난 평형 ICP 시스템을 사용하여 식각 실험을 수행하였다. 본 식각 장치는 지름 26 cm의 원형 챔버로 구성되어 있으며, 상부에 있는 구리 코일에 13.56 MHz의 RF 전력을 인가했으며, 바이어스 전력을 조절하기 위하여 하부 전극에도 13.56 MHz의 전력을 인가하였다. 챔버 내부의 압력은 mechanical 펌프와 turbo molecular 펌프를 이용하여 10⁻⁶ Torr까지 진공을 유지하였다.

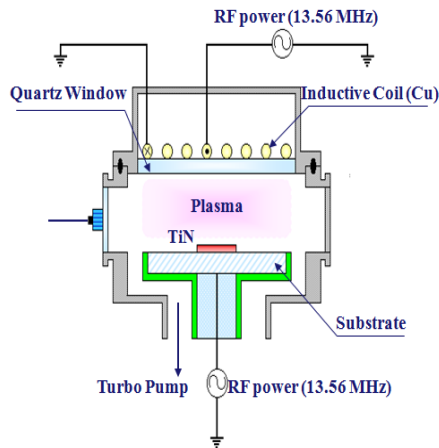


Fig. 1. Schematic of inductively coupled plasma system.

TiN과 Al₂O₃ 박막의 식각 실험이 진행되는 동안, 기본 공정 변수는 500 W의 RF 전력, -100 V의 직류 바이어스 전압, 2 Pa의 공정 압력과 40°C의 기판 온도로 고정하였다. 식각 속도는 surface profiler (KLA Tencor, Alpha-step 500)을 사용하여 측정하였

고, 식각 전후의 TiN 박막의 화학적 조성을 분석하기 위하여 XPS (SIGMA PROBE, Thermo VG)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 BCl₃/He의 가스 혼합비 변경에 따른 TiN과 Al₂O₃ 박막의 식각 속도와 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 공정 조건은 RF 전력은 500 W, 직류 바이어스는 -100 V, 그리고 공정압력은 2Pa이다.

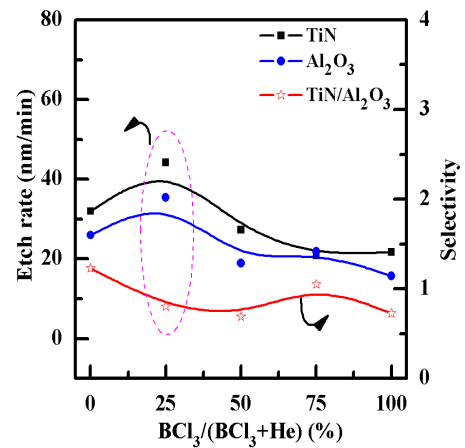


Fig. 2. The etch rate of the TiN tin films and selectivity of TiN to Al₂O₃ as a function of the gas mixing ratio.

그림 2에서 BCl₃ 가스를 25% 첨가하였을 때의 TiN 박막의 식각 속도는 44.2 nm/min 이었고, Al₂O₃ 박막의 식각 속도는 35.5 nm/min 이었다. BCl₃ 가스가 25% 이상 첨가될수록 TiN 박막의 식각 속도는 단조롭게 감소하는 것을 볼 수 있다. BCl₃ 가스가 25% 첨가되었을 경우 He 가스가 BCl₃ 가스의 해리에 도움을 주어 TiN 박막과의 반응이 일어나 식각 속도가 증가한 것을 알 수 있다. 하지만 BCl₃ 가스가 25% 이상 첨가하였을 때는 오히려 식각 속도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 He이 BCl₃ 가스의 해리에는 도움을 주지만, 표면에서 TiN 박막과 반응하여 생긴 부산물들을 제거하는 것에는 도움을 많이 주지 못하는 것을 알 수 있다. 또한 He는 원자량이 4.003 g/mol로 작기 때문에 이온 폭격 효과가 작다. 이로 인해 식각 부산물들과 재 증착되는 물질을 효과적으로 제거하지 못하여 식각 속도가 감소하는 것으로 사료된다.

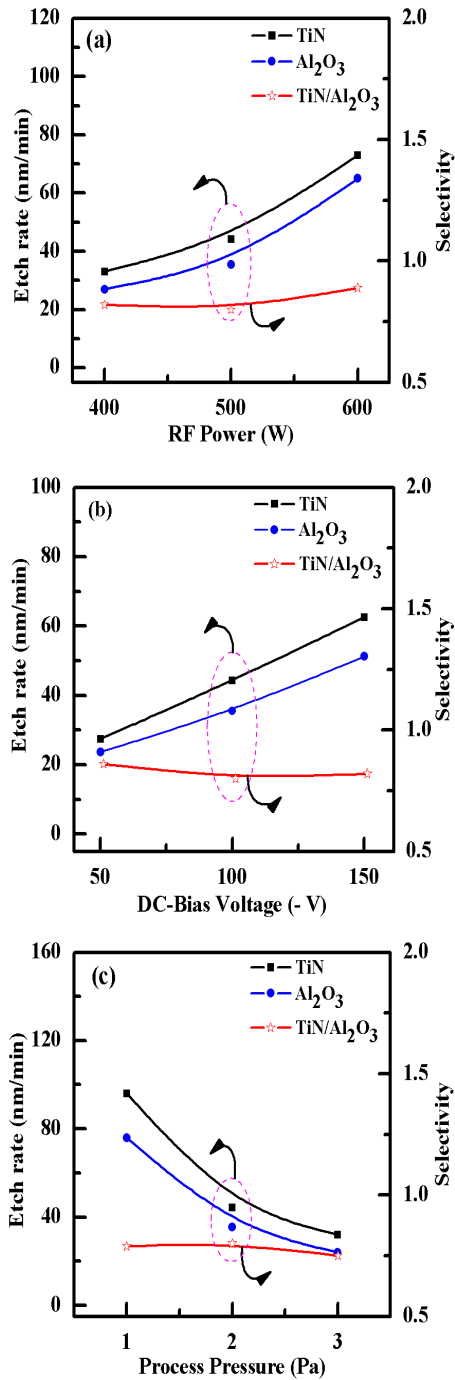


Fig. 3. The etch rate of the TiN tin films and selectivity of TiN to Al₂O₃ as a function of (a) RF power, (b) DC-bias voltage, (c) process pressure.

그림 3은 BCl₃/He=(25%:75%) 플라즈마에 (a) RF 전력, (b) 직류 바이어스 전압과 (c) 공정 압력에 따른

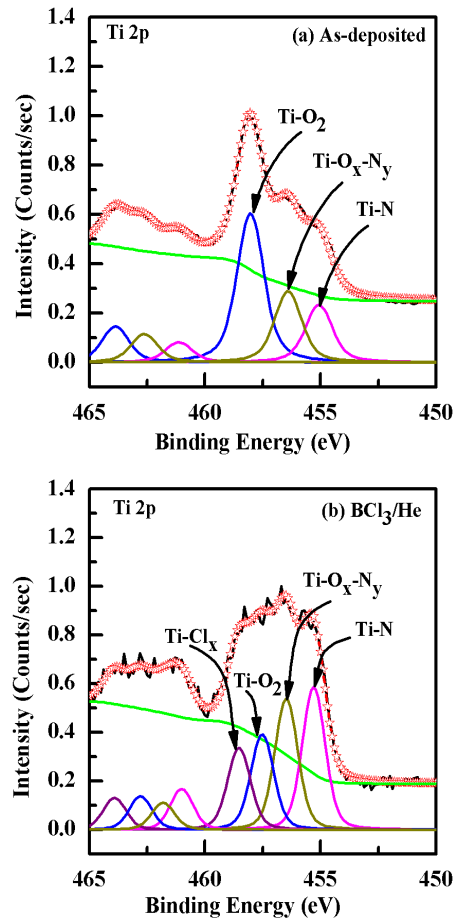


Fig. 4. X-ray photoelectron spectroscopy narrow scan spectra of the etched TiN thin film of Ti 2p. (a) As-deposited, (b) BCl₃/He plasma.

TiN 박막의 식각 속도를 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서의 공정 조건은 직류 바이어스는 - 100 V, 공정 압력이 2 Pa 이었고, RF 전력은 400에서 600W 까지 변화시켰다. TiN 박막은 RF 전력이 600 W 일 때 가장 큰 식각 속도를 보였으며, 이때의 TiN 박막과 Al₂O₃의 식각 속도는 각각 73 nm/min, 65 nm/min 이었다. 이것은 RF 전력이 증가할수록 B와 Cl 라디칼에 의한 TiN 박막 표면에서의 화학적 반응이 증가하여 식각 속도가 증가한 것으로 사료된다.

그림 3(b)는 직류 바이어스 전압에 따른 TiN 박막의 식각 속도에 대하여 나타낸 것이다. 이때의 공정 조건은 RF 전력 500 W, 공정 압력 2 Pa 이었다. TiN 박막의 식각 속도는 직류 바이어스가 - 50에서 - 150 V로 변할 때 27.45에서 62.58 nm/min으로 증

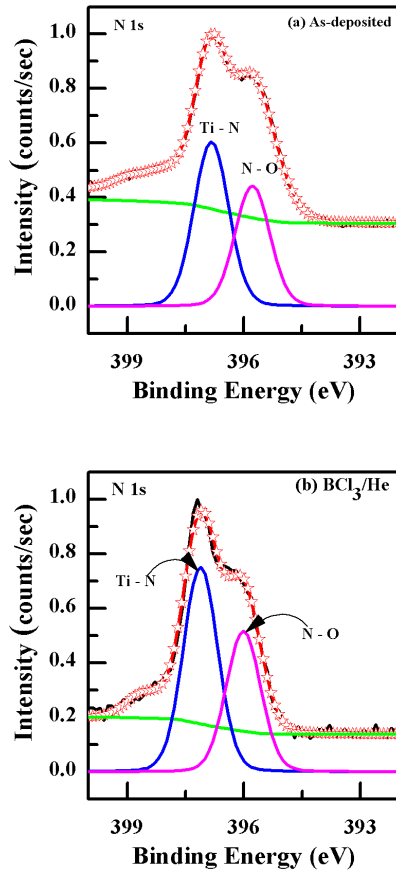


Fig. 5. X-ray photoelectron spectroscopy narrow scan spectra of the etched TiN thin film of N 1s. (a) As-deposited, (b) BCl₃/He plasma.

가할수록 증가하였다. 이는 직류 바이어스 전압이 증가할수록 He 이온들이 TiN 박막으로 향하는 물리적인 운동 에너지를 증가시켜, 스퍼터링 효과를 더욱 증가시켰기 때문이라 사료된다.

그림 3(c)는 공정 압력에 따른 식각 속도를 나타낸 것이다. 이때의 공정 조건은 RF 전력 500 W, 직류 바이어스 - 100 V이다. 공정 압력이 증가할수록 식각 속도는 감소하였다. 이는 공정 압력이 증가할수록 플라즈마 내 이온들의 평균 자유행정의 길이가 짧아져 TiN 박막의 도달하는 이온의 에너지 손실이 많아지기 때문에 식각 속도가 감소하는 것으로 사료된다.

TiN 박막 표면에서의 화학적인 반응에 따른 식각 특성을 알아보기 위해 XPS narrow scan 분석을 수행하였다.

그림 4는 BCl₃/He의 혼합 가스비를 변화 했을 때 Ti 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼이다. 이때의 다른 공정 변수는 500 W의 RF 전력, - 100 V의 직류 바이어스 전압, 2 Pa의 공정 압력으로 유지하였다.

그림 4(a)는 식각 공정을 진행하기 전, 그림 4(b)는 BCl₃/He=(25%:75%) 플라즈마에서 식각 공정을 진행한 후의 XPS narrow scan 스펙트럼이다. 그림 4(a)와 (b)를 비교해 보면 각각의 peak들의 intensity 및 결합 에너지가 변화하는 것을 볼 수 있다. 이는 TiN 박막 표면에서 BCl₃/He 플라즈마 식각 공정으로 인하여 화학적 반응이 일어났기 때문이라고 사료된다. 또한 그림 4(b)를 보면 새로운 peak가 생겨난 것을 알 수 있다. 이는 식각 공정 중 BCl₃가 해리되어 Cl 라디칼의 형태로 TiN 박막의 표면에서 반응을 한 것이라고 사료된다. 하지만 TiCl_x 결합의 경우 대부분은 끊는점이 낮아 휘발하지만, 일부 끊는점이 높은 경우 박막 표면에 그대로 잔류한 것으로 사료된다.

그림 5는 TiN 박막의 식각 전후의 N 1s narrow scan 스펙트럼이다. 그림 5(a)와 (b)를 비교해 보면 식각 전후의 결합 에너지는 큰 변화가 없지만 intensity의 변화는 관찰할 수 있다. 이는 Ti-N 결합이 He 이온의 충격으로 인해 TiN 격자 구조가 변화하기 때문으로 판단된다. He 이온의 스퍼터링 효과로 인하여 더 많은 자유 질소가 생성되고 이로 인하여 Ti와 Cl 라디칼의 화학적인 반응이 일어나 질화물 결합을 깨 뿐만 아니라, NxOy, Ti-N의 재결합을 촉진시키는 것으로 사료된다 [9,10].

4. 결론

본 실험에서는 BCl₃/He 플라즈마에서 TiN 박막의 공정 조건에 따른 식각 속도 변화와 박막 표면의 화학적 변화를 연구하였다. 식각 특성을 알아보기 위하여 BCl₃/He 가스의 혼합 비율과 RF 전압, 직류 바이어스 전압, 그리고 공정 압력을 변화시키며 측정하였다. 그 결과 BCl₃/He=(25%:75%) 일 때 44.2 nm/min으로 가장 높은 식각 속도를 보였으며, 그 이상의 BCl₃ 가스를 첨가하였을 경우 식각 속도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 RF 전압과 직류 바이어스 전압이 증가할수록 식각 속도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이는 플라즈마의 밀도가 높아지고 이온 스퍼터링 효과가 활발해져 식각 속도가 증가한 것으로 사료된다. 하지만 공정 압력은 낮을수록 식각 속도가

증가한 것을 확인하였는데, 이는 플라즈마 내에 이온의 평균 자유 행정 길어져 식각 속도가 증가되는 것으로 사료된다. 마지막으로 식각된 TiN 표면의 화학적 변화를 관찰하기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. Ti 2p와 N 1s 모두 식각 후 결합에너지가 높은 쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 특히 Ti 2p의 경우 Ti-O 결합의 intensity가 줄어든 것을 확인할 수 있는데, 이는 Ti-O 결합이 He 스퍼터링에 의해 해리가 되어 Cl 라디칼과 결합하는 것으로 사료된다. 또한 Ti 2p와 N 1s에서 Ti가 Cl 라디칼 뿐만 아니라 N과의 재결합으로 인하여 Ti-N의 intensity가 높아진 것을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] A. L. Gouil, O. Joubert, G. Cunge, T. Chevolleau, L. Vallier, B. Chenevier, and I. Matko, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B35**, 767 (2007).
- [2] G. K. Cellar and S. Cristoloveanu, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 4955 (2003).
- [3] H. Shimada and K. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1768 (2004).
- [4] C. B. Labella, H. L. Maynard, and J. T. C. Lee, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 2574 (1996).
- [5] J. F. Shackelford, *Materials Science for Engineers*, (MacMillan, New York, 1988) p.508
- [6] H. Miyazaki, K. Hinode, Y. Homma, and K. Mukai, *Jpn. Soc. Appl. Phys.*, 329 (1987).
- [7] J. C. Woo, Y. H. Joo, J. S. Park, and C. I. Kim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **12**, 144 (2011).
- [8] M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, L. Vallier, J. Torres, and O. Joubert, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B24**, 2262 (2006).
- [9] W. S. Hwang, J. H. Chen, W. J. Yoo, and V. Bliznetsov, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A23**, 964 (2005).
- [10] E. Sungauer, E. Pargon, and T. Lill, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B25**, 1640 (2007).