

## BCl<sub>3</sub>/Ar 유도결합 플라즈마 안에 CH<sub>4</sub> 가스 첨가에 따른 건식 식각된 TaN 박막 표면의 연구

우종창<sup>1</sup>, 최창억<sup>1</sup>, 양우석<sup>1</sup>, 주영희<sup>2</sup>, 강필승<sup>2</sup>, 전윤수<sup>2</sup>, 김창일<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> 한국전자통신연구원 나노융합센서연구실

<sup>2</sup> 중앙대학교 전자전기공학부

### A Study on the Surface of the Dry Etched TaN Thin Film by Adding The CH<sub>4</sub> Gas in BCl<sub>3</sub>/Ar Inductively Coupled Plasma

Jong-Chang Woo<sup>1</sup>, Chang-Auck Choi<sup>1</sup>, Woo-Seok Yang<sup>1</sup>, Young-Hee Joo<sup>2</sup>,  
Pil-Seung Kang<sup>2</sup>, Yoon-Soo Chun<sup>2</sup>, and Chang-Il Kim<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> Nano Convergence Sensor Research Section, Electronics and Telecommunications Research Institute,  
Daejeon 305-700, Korea

<sup>2</sup> School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received March 5, 2013; Revised April 3, 2013; Accepted April 8, 2013)

**Abstract:** In this study, the plasma etching of the TaN thin film with CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar gas chemistries was investigated. The etch rate of the TaN thin film and the etch selectivity of TaN to SiO<sub>2</sub> was studied as a function of the process parameters, including the amount of CH<sub>4</sub>. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) was used to investigate the chemical states of the surface of the TaN thin film.

**Keywords:** Etch, TaN, Plasma, ICP, BCl<sub>3</sub>/Ar, CH<sub>4</sub>

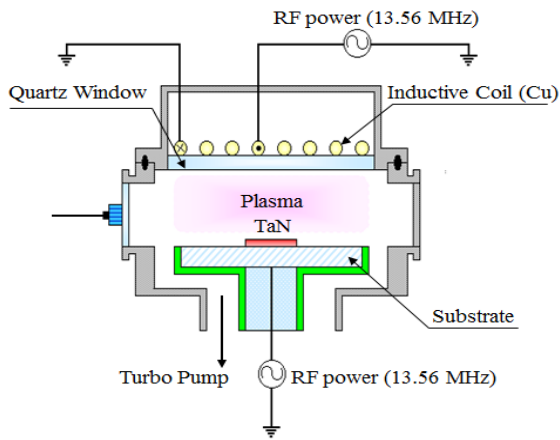
#### 1. 서론

최근에 트랜지스터의 게이트의 크기를 획기적으로 줄이면서 소자의 집적도를 향상시키고, 동작 전압을 낮출 수 있으나, 게이트 산화막 (SiO<sub>2</sub>)에서의 터널링 증가로 인한 소자의 오동작이 자주 유발된다. 따라서 게이트 절연막을 두껍게 만들어 터널링을 방지함에도 낮은 전압

에서도 반전채널을 형성할 수 있는 고-유전막 (high- $k$  thin film)으로 게이트 절연막을 대체하려는 연구가 진행 중에 있다 [1]. 고-유전막의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 금속 전극을 적용한 고-유전막이 연구되고 있으며, 또한 기존의 알루미늄 금속 배선의 한계를 극복하기 위하여 전자 이주 현상이 낮고 전도도가 매우 높은 구리 금속 배선이 연구되고 있다. 구리는 기존의 알루미늄 배선과 다르게 다마신 공정을 이용하여 비아나 컨택의 홀에도 적용할 수 있어서 중간 공정을 많이 줄일 수 있다는 장점을 지니고 있다 [2,3]. 그러나 구리는 주변 다른 층에 쉽게 확산되는 성질을 가지고 있어 구리와 타 박막 사이 확산 방지막의 형성이 필수적이다 [4,5].

a. Corresponding author; [cikim@cau.ac.kr](mailto:cikim@cau.ac.kr)

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



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

현재 연구되고 있는 확산 방지막으로는 TaN, TiN, WN 등과 같은 금속 질화물들이 있으며, 이 중 TaN과 TiN은 금속/고-유전막 구조에서의 전극으로 사용될 수 있기 때문에 지속적인 연구가 요구되고 있다 [4-9].

트랜지스터의 크기가 줄어들어 따라 게이트의 폭 및 전극의 폭도 줄어들어야 하며, 따라서 소자의 미세화가 진행될수록 습식식각 대신 플라즈마를 이용한 건식식각의 중요성은 더욱 커지고 있다 [10]. 결국, 확산 방지막으로 사용되는 TaN을 금속/고-유전막 구조에서 전극으로 사용하기 위해서는 TaN 박막의 건식 식각 특성에 대한 연구가 필요하다.

지금까지는 TaN 박막이  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$  및  $\text{Ar}$  플라즈마를 이용하여 고밀도 플라즈마에서 식각되어졌다. S. Beckx는 산화막 마스크와  $\text{BCl}_3$  그리고  $\text{Cl}_2/\text{HBr}$ 를 이용하여 TiN/TaN 구조의 steep 프로파일을 얻었다. 그러나,  $\text{BCl}_3$ 의 화학적인 반응 때문에 TaN 박막의 Undercut 프로파일이 형성되었으며, 또한 빠른 식각속도는 TaN 박막에 데미지를 발생시키기 때문에  $\text{CH}_2\text{F}_2$ 를 첨가하여 패시베이션 층을 형성하는데 이용되기도 하였다 [5,8,11-14].

본 연구에서는  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 에  $\text{CH}_4$  가스의 첨가에 따른 TaN 박막 표면의 식각 반응을 유도결합 플라즈마 (inductively coupled plasma, ICP)를 이용하여 알아보았다. 또한 식각 시 TaN 박막표면에서의 화학적 반응들은 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 통해 확인하였으며, 식각된 표면을 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy)을 통해 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시료는 TaN/SiO<sub>2</sub>/Si substrate의 구조로 TaN 박막의 두께는 1,000 Å이었다.

그림 1은 본 실험에 이용된 건식식각 장비로 유도결합 플라즈마 (ICP) 시스템을 사용하였으며, 지름 26 cm의 원형 chamber 및 9 cm 높이의 구조로 형성되었다. Chamber 상부는 플라즈마를 형성하기 위한 3.5 턴의 구리 코일 안테나가 석영창 (quartz window)에 의해 chamber 내부와 격리되어있으며, 안테나에 전원을 입력하기 위하여 13.56 MHz의 주파수를 가지는 RF 전원이 연결되어있고, 하부에는 플라즈마의 이온을 제어하기 위하여 13.56 MHz 주파수의 RF 전원이 연결되어 있다. Chamber의 압력은 mechanical pump와 turbo-molecular pump를 이용하여  $10^{-6}$  Torr까지 조절한다.

본 실험의 공정 조건은 상부 RF 전력 500 W, 하부 직류 바이어스 전압 - 150 V, 공정 압력 15 mTorr, 기판 온도 40°C, 그리고  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  (4:16 sccm)의 가스비에  $\text{CH}_4$  가스를 0~12 sccm까지 변화시켰다. Depth profiler (alpha-step 500, KLA Tencor)를 이용하여 TaN 박막의 식각속도를 측정하였으며, 식각된 박막 표면의 화학적 구성 및 변화를 알아보기 위하여 XPS (AXIS-HSI, KRATOS)분석을 진행하였다. 또한, 표면의 화학적 반응을 눈으로 확인하기 위해 FE-SEM (Microlab 310-D, Thermo VG Scientific)을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$ (=4:16 sccm)의 가스에  $\text{CH}_4$  가스 첨가에 따른 TaN 박막의 식각 속도와  $\text{SiO}_2$ 에 대한 TaN 박막의 선택비를 나타낸 것이다.  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{Ar}$  (=3:4:16 sccm)의 조건에서 104.3 nm/min의 최고 식각 속도를 보였으며, 이때  $\text{SiO}_2$ 와의 선택비는 1.05이었다. 이러한 결과로 볼 때,  $\text{CH}_4$  가스가 3 sccm까지 첨가됨에 따라 여기된 Ar 이온이 C, Cl 혹은 CH와 충돌하여 C 라디칼로 해리시키는데 도움을 주기 때문에 C의 부피 밀도가 증가한 것으로 판단되며, 이러한 C 라디칼의 증가로 높은 식각속도를 보이는 것으로 여겨진다. 그러나 6 sccm 이상의  $\text{CH}_4$  가스가 첨가되었을 때는 오히려 식각속도가 감소하는 현상을 확인할 수 있었다. 즉,  $\text{CH}_4$  가스의 영향으로 화학적

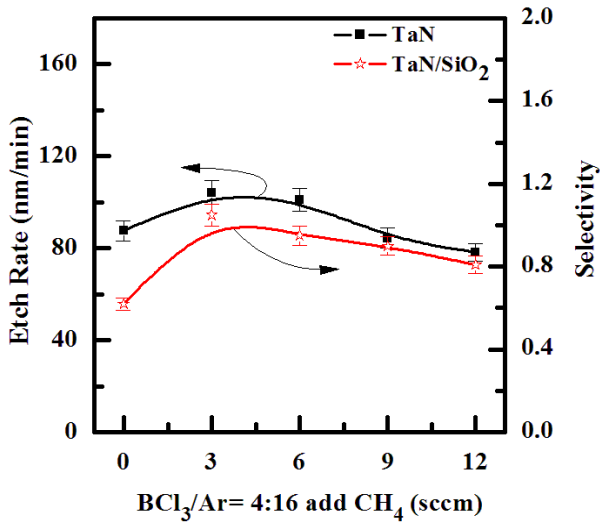


Fig. 2. Etch rate of TaN thin film and selectivity of TaN to SiO<sub>2</sub> as a function of additive CH<sub>4</sub> gas in the BCl<sub>3</sub>/Ar gas chemistry.

반응은 빠르게 일어나지만, chamber 내의 Ar<sup>+</sup> 이온은 감소하게 되어 총 이온충돌 에너지가 감소하게 되었고, 화학적 반응 후 TaN 박막의 표면의 식각부산물들이 감소된 이온 충돌 에너지에 의해 표면에 잔류하는 것으로 판단된다 [15].

그림 3은 그림 2의 TaN 박막의 단면 SEM 이미지이다. 그림 3(a)와 (b)로부터, CH<sub>4</sub> 가스가 3 sccm까지 첨가됨에 따라 식각 속도가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 6 sccm 이상의 CH<sub>4</sub> 가스가 첨가되었을 때는 오히려 식각 속도가 감소되는 현상도 그림 3(c)와 (d)와 같이 확인할 수 있었다. TaN 박막 표면에서 라디칼과의 반응에 따른 식각 특성을 이해하기 위해서 식각된 TaN 박막 표면상에서의 화학적 반응을 살펴보고자 XPS를 수행하였다.

그림 4는 BCl<sub>3</sub>/Ar 및 CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 조건에서 식각 후 TaN 박막 표면의 Ta 4f narrow scan 결과이다. BCl<sub>3</sub>/Ar 가스에 CH<sub>4</sub>를 첨가하였을 때 TaN 표면의 Ta 4f의 성분 peak은 세 가지 다른 산화로 인해 세 쌍의 peak으로 나타낼 수 있다. 그림 4(a)에서 23.8 eV에 해당하는 metal peak, 24.6 eV에 해당하는 Ta-Cl peak와 25.7 eV에 해당하는 Ta-N peak으로 구분 가능하다. 그림 4(a)를 보면, BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마에 노출시 Ta는 Cl 라디칼과 결합하여 TaCl<sub>x</sub>의 식각 부산물을 생성한다.

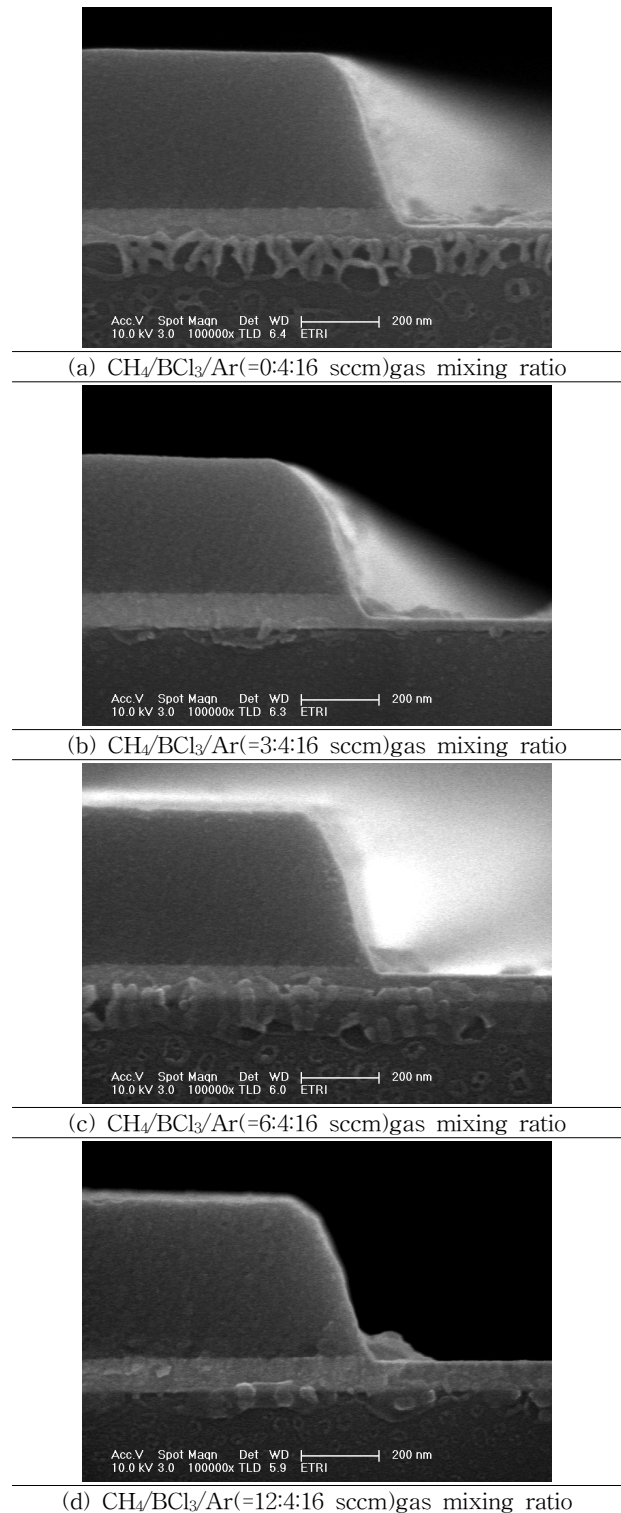
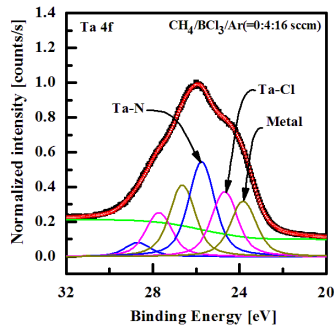
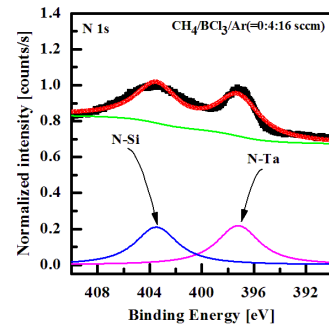
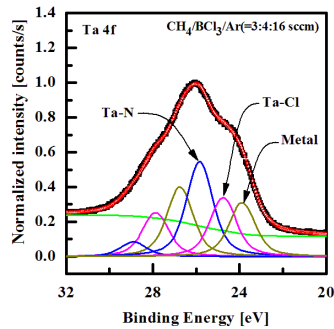
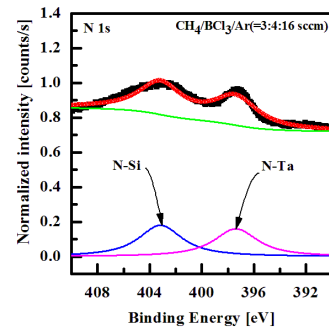
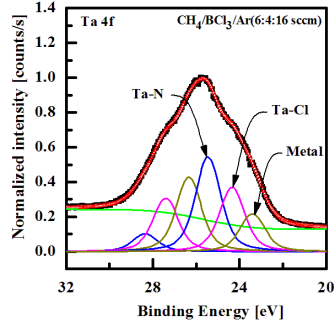
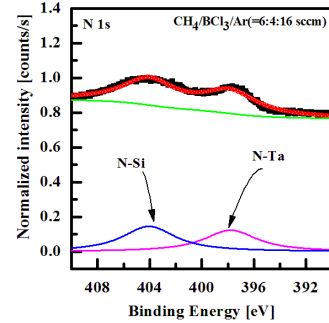
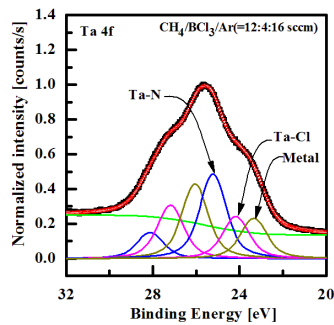
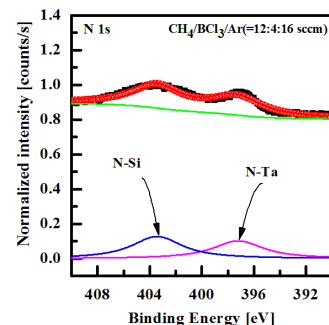
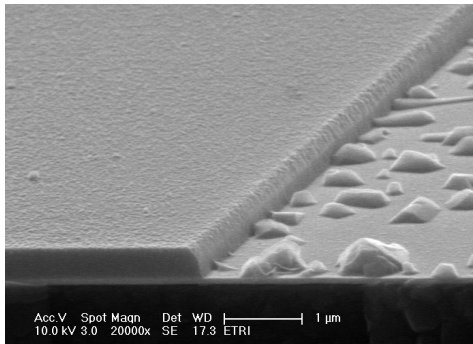


Fig. 3. The cross sectional SEM image of the etched TaN thin film as a function of additive CH<sub>4</sub> gas in the BCl<sub>3</sub>/Ar gas chemistry.

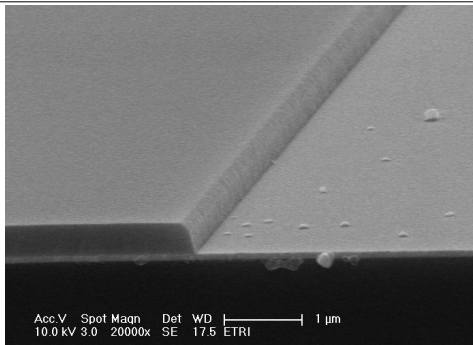
(a)  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{Ar}(=0:4:16 \text{ sccm})$  gas mixing ratio(a)  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{Ar}(=0:4:16 \text{ sccm})$  gas mixing ratio(b)  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{Ar}(=3:4:16 \text{ sccm})$  gas mixing ratio(b)  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{Ar}(=3:4:16 \text{ sccm})$  gas mixing ratio(c)  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{Ar}(=6:4:16 \text{ sccm})$  gas mixing ratio(c)  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{Ar}(=6:4:16 \text{ sccm})$  gas mixing ratio(d)  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{Ar}(=12:4:16 \text{ sccm})$  gas mixing ratio(d)  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{Ar}(=12:4:16 \text{ sccm})$  gas mixing ratio

**Fig. 4.** The Ta 4f XPS narrow scan spectra of the surface of the TaN thin film as a function of additive  $\text{CH}_4$  gas in the  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  gas chemistry.

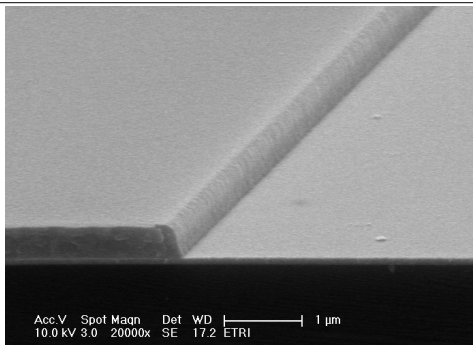
**Fig. 5.** The N 1s XPS narrow scan spectra of the surface of the TaN thin film as a function of additive  $\text{CH}_4$  gas in the  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  gas chemistry.



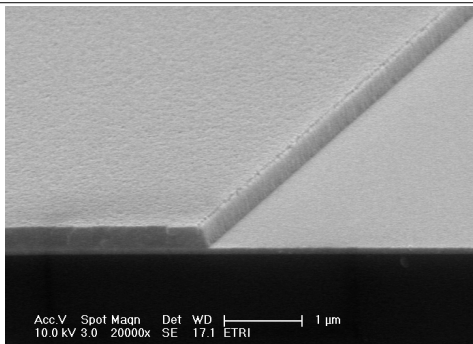
(a) CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar(=0:4:16 sccm)gas mixing ratio



(b) CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar(=3:4:16 sccm)gas mixing ratio



(c) CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar(=6:4:16 sccm)gas mixing ratio



(d) CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar(=12:4:16 sccm)gas mixing ratio

**Fig. 6.** The side sectional SEM image of the etched TaN thin film as a function of additive CH<sub>4</sub> gas in the BCl<sub>3</sub>/Ar gas chemistry.

반면에 그림 4(d)와 같이 CH<sub>4</sub> 가스 첨가량이 높은 플라즈마에 노출되었을 때 Metal과 Ta-Cl의 밀도가 감소하고 binding energy가 높은 쪽으로 metal peak (23.9 eV), Ta-Cl peak (24.7 eV), Ta-N peak (25.8 eV)가 이동되는 것을 볼 수 있다. 이는 CH<sub>4</sub> 가스가 첨가됨에 따라 C 라디칼이 증가하고, 이로 인해 C, Cl 원자들과 CH 원자들에 의해 화학적 반응이 일어난 것으로 여겨진다 [16].

그림 5는 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 조건과 CH<sub>4</sub>를 첨가하였을 때 TaN 표면의 N 1s의 성분 peak를 나타낸 것이다. N 1s peak는 397.2 eV에 해당하는 N-Ta과 403.4 eV에 해당하는 N-Si의 두 가지 성분으로 조절된다. CH<sub>4</sub> 가스를 첨가했을 때 N-Ta와 N-Si의 밀도가 감소하는 것을 볼 수 있으며, BCl<sub>3</sub>/Ar 가스에 CH<sub>4</sub>를 첨가했을 때 TaN 표면의 N 라디칼은 C, CH, Cl 라디칼에 의해 결합되어 N-Ta와 N-Si의 밀도는 줄어들고 Ta와 N의 증발로 인해 식각 속도가 증가했을 것이라 여겨진다 [16,17].

그림 6은 그림 3의 TaN 박막의 측면 SEM 이미지이다. 그림 3에서 본 것처럼, CH<sub>4</sub> 가스가 3 sccm까지 증가함에 따라 식각 속도가 증가하면서 표면이 식각 부산물로 덮인 사실을 확인할 수 있었다. 그리고 6 sccm 이상의 CH<sub>4</sub> 가스가 첨가되었을 때는 오히려 식각 속도가 감소되었으나 표면에 남은 식각 부산물들이 모두 없어지는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서 유도결합 플라즈마 (ICP) 시스템을 이용한 TaN 박막의 식각 실험을 수행하였고, SiO<sub>2</sub> 와의 식각 선택비를 관찰하였다. BCl<sub>3</sub>/Ar(4:16 sccm)의 가스 조건에서 3 sccm의 CH<sub>4</sub> 가스를 첨가하였을 때 가장 높은 식각속도를 얻었다. 또한, 3 sccm 이상의 CH<sub>4</sub>가 첨가될 경우 식각 속도는 줄어들었으나, TaCl<sub>x</sub>와 같은 식각 부산물을 감소시켜 깨끗한 TaN 표면을 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 지식경제부에서 시행한 지식경제 기술혁신사업(산업기술기반구축사업인 스마트 마이크로센서 상용화를 위한 파운드리 기반기술 구축: N0000417)의 해 지원되었다.

## REFERENCES

- [1] M. L. Green, M. Y. Ho, B. Busch, G. D. Wilk, T. Sorsch, T. Conard, B. Brijs, W. Vandervorst, P. I. Raisanen, D. Muller, M. Bude, and J. Grazul, *J. Appl. Phys.*, **92**, 7168 (2002).
- [2] C. S. Kang, H. J. Cho, Y. H. Kim, R. Choi, K. Onishi, A. Shahriar, and J. C. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 2026 (2003).
- [3] C. K. Hu, L. Gignac, S. G. Malhotra, R. Rosenberg, and S. Boettcher, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 904 (2001).
- [4] K. H. Min, K. C. Chun, and K. B. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 3263 (1996).
- [5] J. S. Park, M. J. Lee, C. S. Lee, and S. W. Kang, *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, C17 (2001).
- [6] A. Arranz and C. Palacio, *Surf. Interface Anal.* **29**, 653 (2000).
- [7] P. Lamour, P. Fioux, A. Ponche, M. Nardin, M. F. Vallat, P. Dugay, J. P. Brun, N. Moreaud, and J. M. Pinvidic, *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1430 (2008).
- [8] S. K. Yang, H. H. Kim, B. H. O, S. G. Lee, E. H. Lee, S. G. Park, S. P. Chang, J. G. Lee, and H. Y. Song, *J. Korean Phys. Soc.*, **51**, S198 (2007).
- [9] M. H. Shin, M. S. Park, N. E. Lee, J. Kim, C. Y. Kim, and J. Ahn, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24**, 1373 (2006).
- [10] K. Nakamura, T. Kitagawa, K. Osari, K. Takahashi, and K. Ono, *Vacuum*, **80**, 761 (2006).
- [11] B. H. Lee, R. Choi, L. Kang, S. Gopalan, R. Nieh, K. Onishi, Y. Jeon, W. J. Qi, C. Kang, and Jack C. Lee, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.*, 39 (2000).
- [12] A. Le Gouil, O. Joubert, G. Cunge, T. Chevolleau, L. Vallier, B. Chenevier and I. Matko, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **25**, 767 (2007).
- [13] S. H. Kim, S. H. Woo, H. C. Kim, I. H. Kim, K. W. Lee, W. H. Jeong, T. Y. Park, and H. T. Jeon, *J. Korean Phys. Soc.*, **52**, 1103 (2008).
- [14] C. Q. Jiao, R. Nagpal, P. Haaland, *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 242 (1997).
- [15] M. H. Shin, S. W. Na, N. E. Lee, and J. H. Ahn, *Thin Solid Films*, **506**, 230 (2006).
- [16] F. A. Khan, L. Zhou, V. Kumar, I. Adesida, and R. Okojie, *Mat. Sci. Eng. B*, **95**, 51 (2002).
- [17] S. M. Koo, D. P. Kim, K. T. Kim, and C. I. Kim, *Mat. Sci. Eng. B*, **118**, 201 (2005).