

論文97-34D-3-1

# BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> gas chemistries에 의한 TiW막의 식각특성 연구

## (A Study on the Etching Characteristics of TiW Films using BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> gas chemistries)

權光虎\*, 金昌日\*\*, 尹善侺\*\*\*, 金相基\*\*\*,  
白圭夏\*\*\*, 南基守\*\*\*

(Kwang-Ho Kwon, Chang-Il Kim, Sun-Jin Yun, Sang-Gi Kim,  
Kyu-Ha Baek, and Kee-Soo Nam)

### 요 약

BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> 가스를 이용하여 TiW막의 플라즈마 식각후, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 표면 특성을 조사하였다. 식각 가스인 BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub>비에 따른 시료 표면에서 검출되는 원소의 변화를 조사하였으며, 이들 원소의 결합상태를 조사하였다. 먼저 TiW막을 아르곤 스퍼터링하여 자연 산화막의 두께가 10 nm 이내임을 확인하였다. 또한 AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 시료의 표면에 형성되는 표면 기질기를 조사하였다. 이로부터 식각후 표면 거칠기와 식각 후 시료에서 검출되는 산소량 변화의 상관관계를 검토하였다. 또한 BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub>비 변화에 따른 TiW막의 식각 속도와 식각 단면의 변화를 조사하였으며, 이러한 현상을 XPS 결과와 비교하여 분석하였다. XPS 결과로부터, BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> 가스에 의한 식각후 시료 표면에 Ti-S 결합이 잔류하는 것으로 판단된다. 이들 결합에 의한 화합물은, 시료의 대기 노출시, Ti-O 결합의 형성을 억제하는 부동태 층의 역할을 하는 것으로 여겨진다.

### Abstract

The surface properties after plasma etching of TiW alloy using the chemistries of BCl<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub> gases with varying mixing ratio have been investigated using XPS(X-ray photoelectron spectroscopy). The elements existed on the etched sample have been extracted with BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> ratio and their chemical binding states have also been analysed. It was confirmed that the thickness of native oxide formed on the TiW films is thinner than 10 nm by using Ar sputtering. At the same time, the roughness of etched surface has been examined using AFM(Atomic Force Microscopy). On the basis of this result, the relations between the changes of oxygen contents detected by XPS and the roughness of etched surface have been discussed. And the etch rate and etched profile of TiW films have been examined and the changes of the etch rate and etched profile have been discussed with XPS results. From XPS results, the role of passivation layer consisted of Ti-S compound has been proposed. Ti-S compound seems to make a role of passivation layer that suppresses Ti-O formation.

### I. 서 론

\* 正會員, 韓西大學校 電子工學科

(Dept. of Electronic Eng., Hansoo Univ.)

\*\* 正會員, 安養大學校 電氣工學科

(Dept. of Electrical Eng., Anyang Univ.)

\*\*\* 正會員, 韓國電子通信研究所 半導體研究團

(Semiconductor Technology Division, ETRI)

接受日字:1996年10月15日, 수정완료일:1997年3月6日

집적회로는 독립적으로 제작된 단위소자들을 금속선으로 상호연결하는 금속배선에 의해 구현된다. 이러한 금속배선에 사용되는 물질은 일반적으로 전기전도도가 우수하고, 하부 재료와의 접촉성이 양호하여야 한다. 현재까지 금속배선 재료로서 가장 널리 이용되고 있는 물질은 알루미늄(aluminum:Al)이며, 이는 Al의 비저

항이 낮고(2.65  $\mu\Omega\text{cm}$ ), 산화막 및 실리콘과의 접착성이 우수하기 때문이다. 그러나 Al은 전자이동(electromigration)과 접합 스파이킹(junction spiking)을 야기하는 단점이 있다.<sup>[1,2,3]</sup> 이러한 Al의 문제점을 극복하기 위하여 TiW 혹은 TiN 등의 고용점 금속(refractory metal)을 장벽 금속(barrier metal)으로 이용한 다층구조가 제안되었다.

TiW는 step coverage가 양호하여, 금속배선의 신뢰성이 향상되고, 다층배선에서 비아 홀(via hole)의 전자이동 및 내부연결 배선(interconnection lines)의 전자이동 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.<sup>[4,5,6]</sup> TiW막을 이용한 금속 적층 배선구조를 구현하기 위해서는 TiW막의 비등방성 식각이 가능하고 식각속도 및 감광막이나 산화막과의 식각선택비를 향상시키는 식각 특성이 요구된다. 이러한 식각요구조건을 만족시킬수 있는 고용점 금속의 식각특성을 추출하기 위해서는 이들 금속의 식각 특성에 관한 연구가 선행되어야 하나, 아직 고용점 금속의 식각 특성에 관한 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 가스에 의한 TiW의 표면반응을 조사하여 TiW의 식각 특성을 규명하고자 하였다.

## II. 실험방법

본 실험을 위하여 0.85-1.15  $\Omega\text{cm}$ 의 비저항을 갖는 p-type, 5 inch Si 웨이퍼(wafer)를 사용하였다. 이 웨이퍼를 1 : 4의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 10 : 1의 H<sub>2</sub>O : HIF 용액과 탈 이온수(De ionized water)로 세척한 후 420 °C에서 SiH<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub> 가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD:Low Pressure Chemical Vapor Deposition)으로 산화막을 500 nm 증착시켰다. 산화막을 증착시킨 후 Varian 3180 스퍼터링(sputtering) 시스템(system)을 이용하여, 100 °C, 1,000 watts, Ar 압력 6 mtorr인 조건에서 TiW막을 220 nm 증착시켰다. 이때 순도가 99.99%인 Ti(10%)W(90%) target 을 사용하였다.

식각공정은 자체 제작한 MERIE(Magnetically-Enhanced Reactive Ion Etching)형의 금속식각장치를 이용하여 RF power가 250 watts, 반응로의 압력은 70 mTorr, 자장(magnetic field)은 60 가우스(gauss)인 조건에서 BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> 가스 플라즈마 하에서

식각 가스 혼합비를 변화시키면서 수행하였다. 이때 반응로 측면의 온도는 40 °C 이었고, 하부 전극의 온도는 50 °C 이었다.

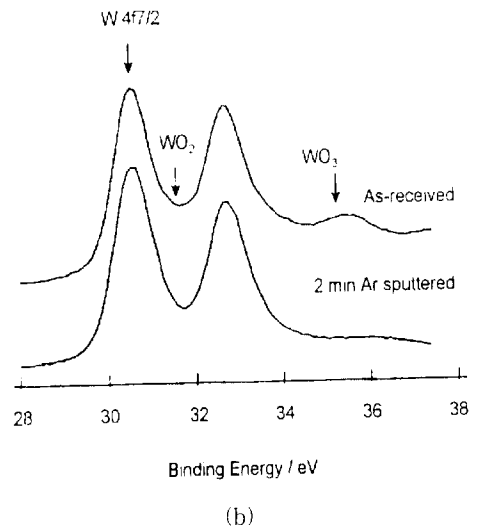
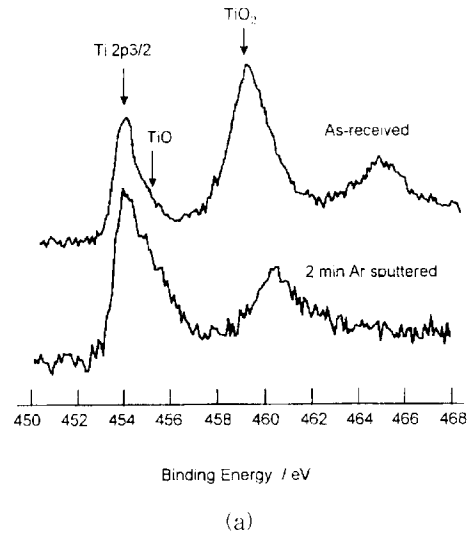


그림 1. As received 및 2분 Ar-sputter된 TiW막의 Ti 2p(a) 및 W 4f(b) narrow scan spectra의 변화

Fig. 1. The changes of Ti 2p(a) and W 4f(b) narrow scan spectra of as-received and 2 min. Ar-sputtered TiW films.

TiW막의 식각단면의 변화를 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로, 식각후 표면 morphology를 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 관찰하였다. 또한 식각 전 후의 표면 조성 및 화학적 결합상태 분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 200R X-선 광

전자 분광기(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Mg K $\alpha$ (1253.6 eV) radiation을 사용하였으며, 시료의 표면조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy(Ep) 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석시 Ep는 20 eV로 수행하였다.

### III. 실험 결과 및 고찰

그림 1의 (a)는 TiW막의 표면에서 검출된 Ti 2p narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 식각공정을 거치지 않은 TiW막의 표면에서 검출된 Ti 2p narrow scan 스펙트럼으로 부터, Ti의 상태는 metallic Ti 혹은 Ti-W에 해당하는 Ti 2p $_{3/2}$  피이크가 454 eV 근처에서 관찰됨을 알 수 있다. 또한 Ti 2p $_{1/2}$ 의 결합 에너지(binding energy)는 Ti 2p $_{3/2}$ 보다 약 6 eV<sup>[7]</sup> 정도 큰 값을 나타내므로, 460 eV 정도에서 관찰되는 피이크는 metallic Ti 혹은 Ti-W에 해당하는 Ti 2p $_{1/2}$  피이크임을 알 수 있다. 한편 454.8 eV 근처의 결합 에너지를 갖는 결합이 존재함을 알 수 있으며, 이는 Ti 산화물(Ti $_2$ O $_3$  혹은 Ti $_3$ O $_5$ )에 의한 Ti 2p $_{3/2}$  피이크인 것으로 판단된다.<sup>[7]</sup> 또한 459 eV 및 465 eV 근처에서 피이크가 뚜렷이 검출되는데, 이들은 각각 TiO $_2$ 에 의한 Ti 2p $_{3/2}$  및 Ti 2p $_{1/2}$  피이크임을 알 수 있다.<sup>[7]</sup> 한편 2분동안 아르곤(Ar) 스퍼터링된 시료에서는 TiO $_2$ 에 의한 피이크가 거의 검출되지 않고, 약간의 Ti $_2$ O $_3$ (혹은 Ti $_3$ O $_5$ )이 검출됨을 알 수 있다. 이는 2분동안 아르곤 스퍼터링에 의해 TiW 표면에 존재하는 자연 산화막이 거의 제거되었음을 의미한다.

그림 1의 (b)는 TiW막의 표면에서 검출된 W 4f narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. BCl $_3$ /SF $_6$  가스에 의한 식각전 TiW막의 표면에서 검출된 W 4f narrow scan 스펙트럼으로 부터, metallic W 혹은 W-Ti alloy 상태에 의한 W 4f $_{7/2}$ 와 W 4f $_{5/2}$  피이크가 각각 30.5 eV 및 32.7 eV 근처에서 나타남을 알 수 있다. 또한 31.6 eV 정도의 결합 에너지를 갖는 WO $_3$ 결합에 의한 W 4f $_{7/2}$  피이크가 존재함을 보여준다. 한편 WO $_3$ 에 의한 W-O결합의 W 4f $_{7/2}$  피이크가 35.2 eV에서 나타나며, WO $_x$ (x>3) 혹은 Ti $_2$ WO $_4$ 에 의한 W-O결합을 보여주는 W 4f $_{7/2}$  피이크가 35.8 eV에서 검출되므로, WO $_3$ 에 의한 W-O결합 및 WO $_x$

(x>3) 혹은 Ti $_2$ WO $_4$ 에 의한 결합이 존재하는 것으로 판단된다. 아르곤 스퍼터링 전후의 스펙트럼을 비교하여 보면, 35.2 eV 근처에서 나타나는 WO $_3$  및 WO $_x$ (x>3) 혹은 Ti $_2$ WO $_4$ 에 기인한 W-O 피이크는 사라지고, 31.6 eV 근처에서 검출되는 WO $_2$ 에 기인한 W-O 피이크가 감소됨을 알 수 있다.

이상의 결과로 부터 식각전 TiW 박막 상에는 산화된 TiW층이 10 nm 이내로 존재함을 알 수 있다.

표 1. BCl $_3$ /SF $_6$  가스 혼합비에 따른 atomic % 변화

Table 1. Atomic percent changes with BCl $_3$ /SF $_6$  gas mixing ratios.

BCl $_3$ /SF $_6$	composition(%)				
	W	Ti	O	S	Cl
As-dep.	52.11	8.98	38.91	0	0
0/80	54.92	5.97	26.70	9.13	0.6
20/60	52.12	6.47	28.45	8.20	4.76
40/40	50.06	6.53	30.49	6.14	6.79
60/20	51.81	5.61	32.41	4.39	5.78
80/0	45.55	2.61	36.81	0	15.04

표 1은 식각가스의 혼합비 변화에 따른 구성원소의 atomic % 변화를 나타낸 것이다. 표 1에서 BCl $_3$ 의 유량이 증가할수록 W, S 및 Ti의 atomic %는 감소하고, O와 Cl의 atomic %는 증가함을 보여준다. BCl $_3$  가스만을 사용하여 식각하는 경우를 제외하고, W:Ti 비가 bulk ratio인 9:1에 근접하는 것을 알 수 있으며, 이는 Ti, W가 모두 유사한 식각속도로 제거됨을 의미한다. 다만 BCl $_3$  가스만을 사용하는 경우 시료의 표면에 존재하는 W:Ti 비가 18:1 정도의 값을 보이고 있다. 이는 대부분의 Cl이 W와 반응하게 되어 시료의 표면에서 주로 WCl $_6$  화합물을 형성하고, 형성된 WCl $_6$ 의 비등점이 346.7 °C로 매우 높아서 반응후, 표면으로부터 이탈이 어려워 시료의 표면에서 쉽게 제거되지 않는 것으로 판단된다.

한편 표 1은 SF $_6$ 의 유량이 증가할수록, 시료의 표면에서 산소가 상대적으로 적게 검출되었고, 황(Sulfur:S)이 많이 검출됨을 보여준다. 이들 원소량의 변화를 살펴보면, 산소의 감소량과 황의 증가량이 일치함을 보여준다. 시료 표면에서 산소량이 적게 검출된다는 사실은 식각후 대기중에 노출될 때 공기중의 산소가 급속과 반응하기 어려움을 의미한다. 따라서 표면에서 검출되는 황의 양이 증가할수록 시료 표면과 산소의 반

응이 억제됨을 알 수 있다.

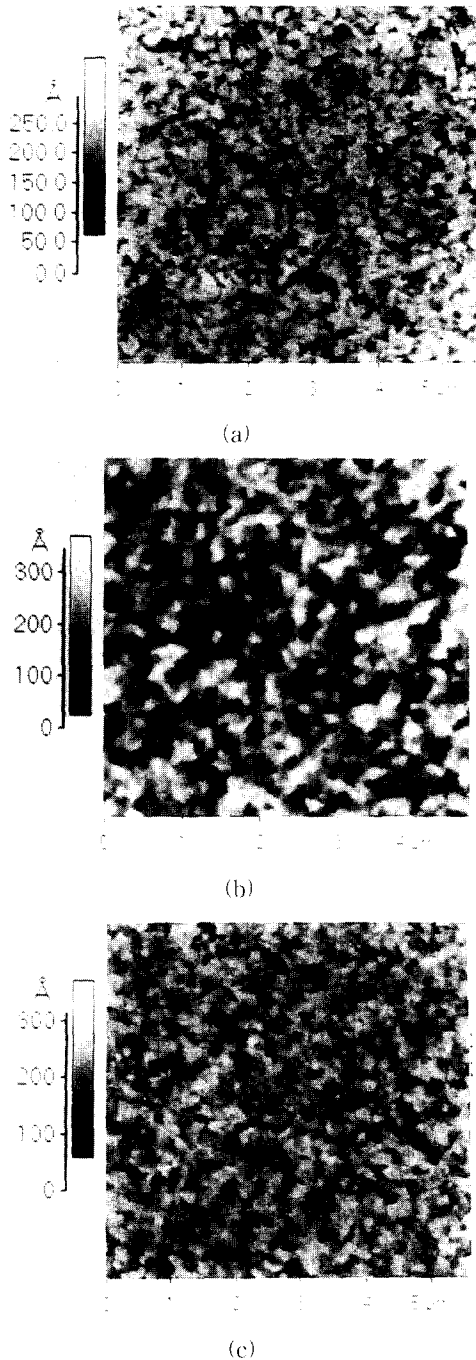


그림 2. BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> 가스 혼합비에 따라 식각된 TiW막 표면의 AFM 사진:(a) As received, (b) SF<sub>6</sub> only, 및 (c) BCl<sub>3</sub> only

Fig. 2. AFM image of the surface of the etched TiW films with BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> gas mixing ratios:(a) As received, (b) SF<sub>6</sub> only, and (c) BCl<sub>3</sub> only.

그림 2는 식각가스 혼합비에 따라 식각된 시료 표면의 AFM으로 관찰한 것이다. 그림 2에서 SF<sub>6</sub>를 사용하여 식각된 시료에서는 표면 요철이 매우 심하고 BCl<sub>3</sub>를 사용하여 식각된 시료는 표면 요철이 상대적으로 적었다. 이는 SF<sub>6</sub> 가스로 식각하는 경우 식각이 빠르게 진행되어 표면 요철이 심화된 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 표면 요철이 심한 경우 산소와 접촉할 수 있는 면적이 많아서 산소가 많이 검출될 것으로 예상되나, 시료 표면의 요철이 변화됨에 따라 산소량의 변화는 뚜렷한 경향을 보이고 있지 않음을 알 수 있다. 이는 식각 가스 변화에 따른, 시료 표면에서 검출되는, 산소량의 변화 원인은 표면 요철 변화와 무관함을 의미한다. 따라서 SF<sub>6</sub> 가스로 식각한 시료의 경우 O의 atomic %가 적게 검출되는 것은 시료 표면에 산소와의 반응을 억제하는 부동태 층이 존재하는 것으로 판단된다.

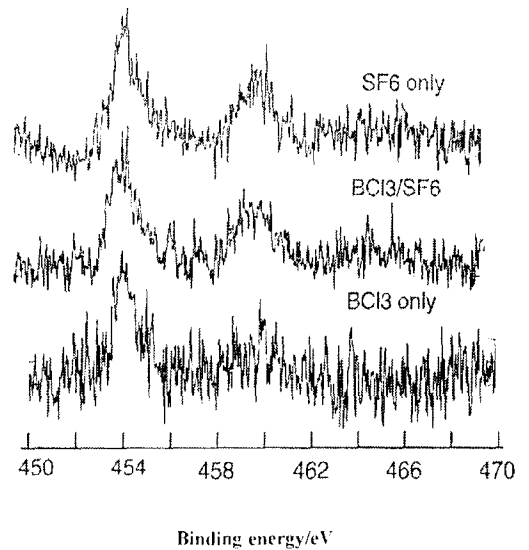


그림 3. BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> 가스 혼합비에 따른 Ti 2p photoelectron spectra의 변화  
 Fig. 3. The changes of Ti 2p photoelectron spectra with BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> gas mixing ratios.

그림 3은 식각가스 혼합비에 따른 Ti 2p 피이크의 변화를 나타낸 것이다. 그림 3에서 SF<sub>6</sub>를 단독으로 사용하여 식각된 시료에서 얻은 Ti 2p의 narrow scan 스펙트럼에서는 산소와 결합하여 나타나는 피이크가 거의 관찰되지 않았다. 표면에 노출된 Ti가 대기중의 산소와 결합하지 못한다는 사실은 Ti 원소가 어떠한 원소와 결합되어 있고, 이러한 결합에 의해 산소와의

반응이 억제되는 것으로 해석할 수 있다. SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리에 의해 Ti와 결합이 가능한 원소는 황 혹은 불소이다. 그러나 시료의 표면에서는 불소가 거의 검출되지 않는다는 사실로부터, 식각된 시료의 표면에서 검출되는 Ti와 W는 황과 결합되어 있는 것으로 판단된다. 한편 표 1에서, SF<sub>6</sub> 유량의 증가에 따라, 산소의 증가량과 황의 감소량이 거의 일치함을 확인하였다. 이들 결과는 Ti-S 결합이 시료 표면에 존재하고 이러한 Ti-S 결합에 의해 Ti 산화현상이 억제됨을 말해준다. 즉 식각반응이 중지되면 표면에 형성되었던 Ti-S 결합은 잔류하게 되고 Ti-S 결합은 부동태 층으로 작용하여 식각후에 시료가 공기중에 노출되어도 Ti는 Ti-O 결합을 형성하지 않는 것으로 여겨진다. 한편 S 2p 피이크의 경우 S-metal 결합에 의한 피이크가 확인되었으며, 이는 Ti가 Ti-S 결합을 이루고 있다는 사실을 뒷받침해주고 있다. 이후 첨가되는 SF<sub>6</sub> 양의 감소에 의해 시료 표면에서 S의 양은 줄어드나 Ti의 높은 반응성에 기인한 Ti-S 결합의 형성에 의해 Ti는 지속적으로 표면에 잔류하게 된다.

한편 BCl<sub>3</sub>만을 단독으로 사용하는 경우 보론(boron:B)과 염소(chlorine:Cl)가 Ti와 결합이 가능하다. 그러나 보론의 경우에는 narrow scan 분석에서 검출되지 않았다. 또한 Ti-Cl의 결합 에너지는 Ti-O 결합과 거의 일치하는 것으로 알려져 있으나, BCl<sub>3</sub>만을 단독으로 사용하는 경우에 Ti-O(혹은 Ti-Cl)결합에 해당하는 결합 에너지를 갖는 피이크가 검출되지 않았다. 따라서 BCl<sub>3</sub>만을 단독으로 사용하는 경우에 검출되는 피이크는 Ti-W 결합에 의한 피이크로 판단된다. Ti가 Cl과 결합하여 형성이 가능한 TiCl<sub>4</sub>보다 W와 Cl의 화합물인 WCl<sub>6</sub>의 비등점이 높아 쉽게 제거되지 않는다. 이로부터 Ti의 선택적 식각을 예상할 수 있으며, 따라서 BCl<sub>3</sub>에 의한 식각이 진행되는 동안 시료의 표면은 대부분 W가 존재하게 될 것이다. 그 결과 BCl<sub>3</sub>만을 사용하여 식각한 시료의 표면에 존재하는 Ti는 산소와의 반응이 용이하지 못한 것으로 판단된다. 이러한 Ti의 선택적 식각의 결과로 W:Ti 비가 bulk에서 9:1인데 반하여, 시료의 표면에 존재하는 W:Ti 비가 18:1 정도의 값을 보이는 표 1의 결과와 일치한다.

그림 4는 식각가스 혼합비에 따른 W 4f 피이크의 변화를 나타낸 것이다. SF<sub>6</sub>의 감소에 따라, 식각후 대기중 노출을 통해, 시료 표면에서 산소의 양이 증가함을 알 수 있다. 이는 식각 지연이 metal-S 결합의 형

성 및 F, Cl 결합으로 치환등의 반응과정을 거쳐 진행됨을 알 수 있게 한다. 그러나 metal의 식각 가스의 조성변화에 따른 narrow scan의 결과에서는 이러한 metal-S 결합 및 W-Cl 결합 등을 관찰하기 어렵다. 이러한 현상은 WCl<sub>6</sub> 결합시 나타나는 W 4f7/2 및 W 4f5/2 피이크가 WO<sub>3</sub>와 거의 동일한 결합 에너지를 가지므로, XPS 스펙트럼상에서, 이들 결합을 분리하기 어렵기 때문이다. 또한 W:Cl의 상대 결합량은 1:6이므로, BCl<sub>3</sub>만의 경우 15-16%의 Cl에 대한 W은 2.5% 정도의 atomic %만이 결합을 나타낸다. 따라서 Cl과 결합되어 있는 W의 양이 극히 적어, 검출되는 전체 W 양에서 이들을 분리하는 것을 더욱 어렵게 한다.

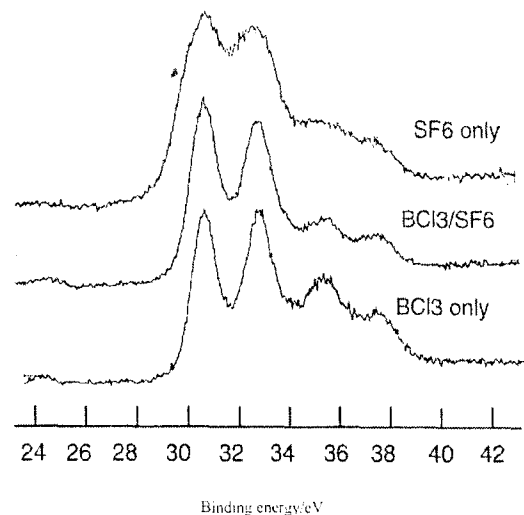


그림 4. BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> 가스 혼합비에 따른 W 4f photoelectron spectra의 변화

Fig. 4. The changes of W 4f photoelectron spectra with BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> gas mixing ratios.

그림 5는 BCl<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> 가스 구성비의 변화에 따른 TiW, 감광막 및 TEOS 막의 식각속도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5에서 BCl<sub>3</sub>의 구성비가 증가할수록 TiW막의 식각속도가 급격하게 감소함을 보이고 있고, 감광막 및 TEOS막의 식각속도는 완만하게 감소함을 보이고 있다. BCl<sub>3</sub>의 구성비 증가에 따른 TiW막의 식각속도의 급격한 감소는 SF<sub>6</sub>가 TiW막의 식각에 주요 식각원임을 의미한다. 한편 TEOS막의 식각속도의 감소는 TEOS막의 식각에 기인하는 SF<sub>6</sub>와 BCl<sub>3</sub>의 기여도의 차이에 기인한 것으로 판단된다. SF<sub>6</sub>는 S 및 F기에 의해 SO<sub>2</sub> 및 SiF<sub>4</sub>의 형태의 화합물을 형성하여, 산화막의 식각이 용이하다. 따라서 플라즈마 내의 BCl<sub>3</sub>

량이 증가할수록 산화막의 식각속도는 감소한다.

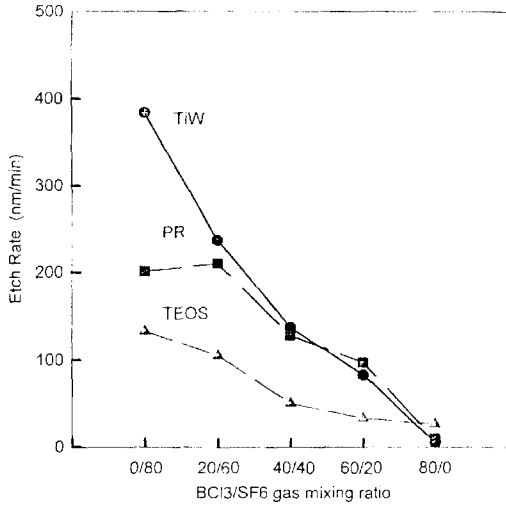
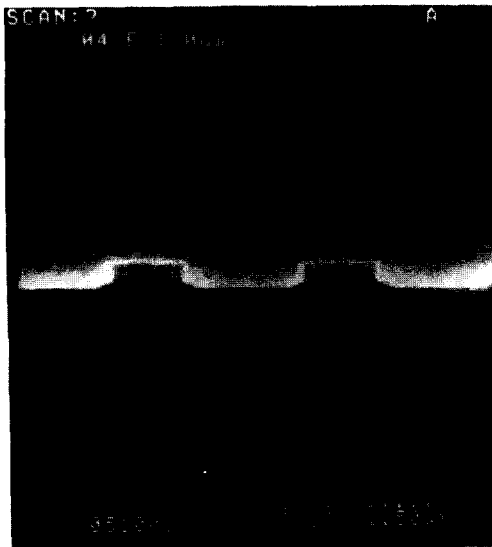


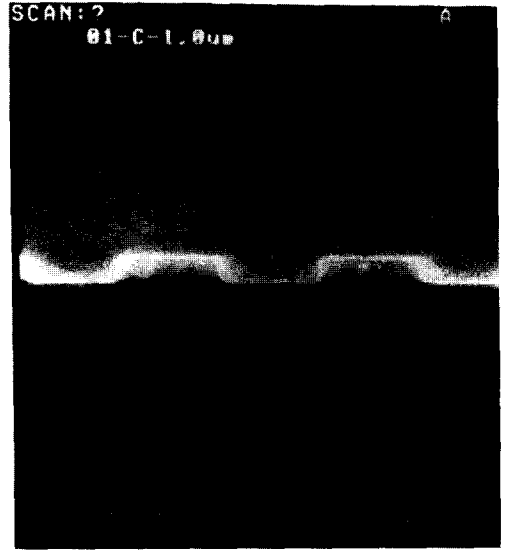
그림 5.  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$  가스 혼합비에 따른 TiW, PR 및 TEOS막의 식각 속도 변화

Fig. 5. The changes of TiW, PR and TEOS etch rate with  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$  gas mixing ratios.

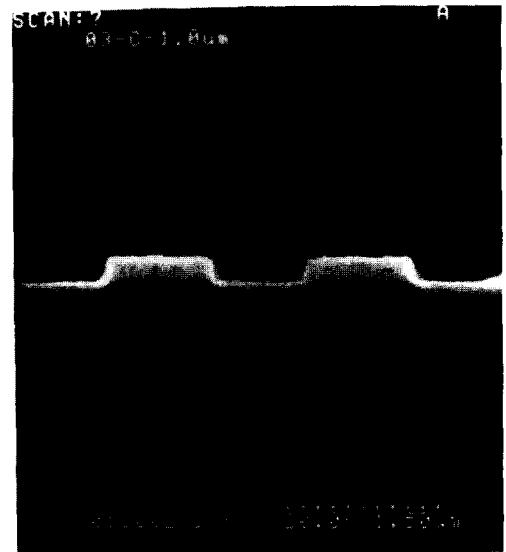
한편  $\text{BCl}_3$ 만을 사용하는 경우  $\text{BCl}_3$ 의 이온충돌 효과 및 환원 작용에 의해 산화막 식각이 일어나므로, TiW의 식각속도 감소보다 더 완만한 식각속도의 감소를 나타내는 것으로 해석된다.  $\text{BCl}_3$ 량의 증가에 따라 감광막의 식각속도 역시 감소하는데, 이는  $\text{SF}_6$ 에 의한 F와 감광막내에 존재하는 탄소가  $\text{CF}_4$ 의 형태로 제거되는데 기인한다.



(a)



(b)



(c)

그림 6.  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$  가스 혼합비에 따라 50% over etch 된 TiW막의 SEM 사진:  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6 =$  (a) 20/60 sccm, (b) 40/40 sccm, 및 (c) 60/20 sccm

Fig. 6. SEM image of etched TiW films for the overetch time 50% with  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$  gas mixing ratios:  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6 =$  (a) 20/60 sccm, (b) 40/40 sccm, and (c) 60/20 sccm.

그림 6은  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$  가스 구성비의 변화에 따른 TiW 식각 단면의 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 식각전 TiW막의 두께는 220nm였으며, 150% 식각후 식각 단면을 관찰한 것이다. 그림 6에서  $\text{SF}_6$ 의 구성

가스비가 많은 경우 TiW막의 측벽 식각이 크게 일어남을 보여준다. 그림 6에서 나타난  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$  가스 구성비의 변화에 따른 TiW 식각 단면의 변화는 TiW막의 표면 반응 현상에 기인하는 것으로 여겨진다. 이는 TiW의 식각단면의 변화는  $\text{BCl}_3$ 의 구성비의 증가에 따라 W와의 화합물인  $\text{WCl}_6$ 의 비등점이 높아 쉽게 제거되지 않기 때문으로 판단된다. 즉  $\text{BCl}_3$ 의 증대로 인한 Cl기가 증가하여 TiW막의 주요 구성요소인 W가 Cl과 결합하여  $\text{WCl}_6$ 를 형성하지만 이의 비등점이 낮아 식각이 빠르게 진행되지 않는다. 이는  $\text{BCl}_3$  가스에 의한 TiW의 식각시 표면 반응을 관찰한 XPS narrow scan의 결과에서도 알 수 있다. 즉 시료의 표면에서 상당량의 Cl이 검출되었으며, 이는 Cl이 표면에서 제거되지 않고 존재함을 의미한다. 이러한 식각단면의 변화는 TiW막의 식각속도 변화와 그 현상이 일치한다.

#### IV. 결 론

식각된 TiW막의 표면에서 C, Cl, O 및 S의 원소가 검출되었다.  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$ 비가 감소할수록 시료의 표면에서 검출되는 황의 증가와 대기 노출에 기인하는 산소의 감소량이 일치하였다. 이러한 결과는  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$  플라즈마에 의해 Ti-S 결합이 형성된 결과로 해석된다. 이러한 Ti-S 결합은 식각후 Ti-O 결합의 형성을 억제하는 부동태 층의 역할을 하는 것으로 판단된다.

또한  $\text{BCl}_3$ 의 유량이 증가함에 따라, TiW막의 식각속도가 감소되었고, 식각 단면은 비등방성으로 발전함을 확인하였다. 이러한 현상은, TiW의 식각시 표면 반응을 관찰한 XPS narrow scan의 결과로부터,  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$ 비가 증가함에 따라,  $\text{BCl}_3$ 의 증대로 인한 플라즈마내에 형성되는 Cl기가 증가하여 TiW막의 주요 구성요소인 W가 Cl과 결합하여  $\text{WCl}_6$ 를 형성하지만 이의 비등점이 낮아 식각이 빠르게 진행되지 않는 결과임을 알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

- [1] C. K. Hu, B. Canney, D. J. Pearson, and M. B. Small, "A process for improved Al(Cu) reactive ion etching", J. Vac. Sci. Technol., vol. A7, no. 3, pp. 682-685, Mar. 1989.
- [2] S. I. Dohmae, S. Mayumi, and S. Ueda, "A new etching process of aluminum alloy for submicron multi-level metallization", 1990 VMIC Conference, pp. 275-281.
- [3] T. Suzuki, H. Kitagawa, K. Yamada, and M. Nagoshi, "Residue formation and elimination in chlorine-based plasma etching of Al-Si-Cu interconnections", J. Vac. Sci. Technol., vol. B10, no. 2, pp. 596-600, Feb. 1992.
- [4] W. S. Pan, A. J. Steckl, "Selective reactive ion etching of tungsten films in  $\text{CHF}_3$  and other fluorinated gases", J. Vac. Sci. Technol., vol. B6, no. 4, pp. 1073-1080, Jul/Aug. 1988.
- [5] W. L. O'Brien, T. N. Rhodin, "Investigations of the altered surface formed during the ion assisted etching of titanium", J. Vac. Sci. Technol., vol. B7, no. 5, pp. 1244-1251, Sep/Oct. 1989.
- [6] A. Bensaoula, E. Grossman, and A. Ignatiev, "Etching of tungsten with  $\text{XeF}_2$ : An x-ray photoelectron spectroscopy study", J. Appl. Phys., vol. 62, no. 11, pp. 4587-4590, Dec. 1987.
- [7] Hyung-Ho Park, Sahn Nahm, Kyung-Soo Suh, Jong-Lam Lee, Kyung-Ik Cho, Kyung-Soo Kim, Sin-Chong Park, Jae-Sung Lee, and Young Hyun Lee, "Investigation on the interfacial reaction of  $\text{SiO}_2/\text{Ti}_{0.1}\text{W}_{0.9}$  system", J. Non-crystalline solids, vol. 187, pp. 149-155, 1995.

저 자 소 개

權光虎(正會員) 第 33卷 A編 第 12號 參照  
 현재 한서대학교 전자공학과 전임강사.

金昌日(正會員) 第 33卷 A編 第 12號 參照  
 현재 안양대학교 전기공학과 전임강사.

尹善偈(正會員) 第 33卷 A編 第 12號 參照  
 현재 한국전자통신연구소 반도체연구단 재료기술연구실 책임연구원.

金相基(正會員) 第 33卷 A編 第 12號 參照  
 현재 한국전자통신연구소 반도체연구단 단위공정연구실 책임기술원.



白圭夏(正會員)  
 1961년 3월생. 1983년 연세대학교 물리학과 졸업(이학사). 1983년 3월 ~ 현재 한국전자통신연구소 반도체연구단 단위공정연구실 선임연구원. 주관심 분야는 반도체 MOS소자 설계 및 제작 등임.



南基守(正會員)  
 1952년 4월 11일생. 1974년 2월 경북대학교 문리대 물리학과 졸업(이학사). 1986년 2월 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학석사). 1993년 9월 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사). 1986년 7월 ~ 1987년 6월 동경대 전자공학과 연구원. 1979년 6월 ~ 현재 한국전자통신연구소 반도체연구단 주문형반도체연구부부장(책임연구원). 주관심 분야는 TFT LCD, 반도체 소자 제작 및 RF, Power IC 등임.