

논문 99-8-3-12

SF₆와 SF₆-N₂ 가스를 이용한 텅스텐 박막의 플라즈마 식각에 관한 연구

고용득, 정광진, 최성호, 구경완*, 조동율, 천희곤

A Study on Plasma Etching of Tungsten Thin Films
using SF₆ and SF₆-N₂ gasesYong-Deuk Ko, Kwang-Jin Jeong, Song-Ho Choi, Kyoung-Wan Koo*,
Tong-Yul Cho and Hui-Gon Chun

요약

텅스텐 박막의 RIE 플라즈마 에칭공정에서 에칭속도는 SF₆와 N₂가스와의 상대적인 비와 공정 변수들에 매우 민감하게 의존함을 알았다. 질소 첨가효과와 텅스텐 박막/PR과의 에칭 선택비에 관련된 에칭 profile 결과를 SEM 사진으로 나타내었다. SF₆-N₂ 가스 에칭 후 텅스텐 막 표면에 잔존하는 화합물을 XPS를 이용하여 그 종류와 화학적 결합상태를 조사하고, 남아있는 F 이온들은 플라즈마가 켜져 있는 상태에서 OES를 이용하여 측정함으로써 정확한 에칭 메커니즘을 규명하고자 하였다.

Abstract

The plasma etching of tungsten thin films has been studied with SF₆ gas in RIE system. The etch rate of α -phase W film with SF₆ gas plasma has been showed to depend strongly on process parameters (SF₆, SF₆-N₂ gas). Effect of N₂ addition and etching selectivity between W film and photoresist have also been studied in detail. Etching profiles between W film and photoresist were investigated by SEM. The compounds on W surface after SF₆-N₂ gas plasma treatment were examined by XPS and the concentration of F ions was detected by OES during plasma on.

1. 서론

DRAM 기억소자의 기술혁신은 웨이퍼 위에 미세패턴을 형성시키는 리소그래피 기술과 형성된 패턴을 각종 박막상에 구현하는 드라이 에칭기술의 발전에 달려 있으며, 특히 소자제작에 요구되는 각종 박막의 미세패턴 가공에는 플라즈마를 이용한 에칭기술의 발전이 필수적으로 요구되고 있다.

최근 들어, IC 회로에서 중간 전기배선으로 광범위하게 사용되고 있는 Al 및 Al 합금들이 내화성 금속인 텅스텐 재료로 바뀌어 가고 있으며, 16M와 64M DRAM 소자제조 업체 중 일부는 이미 via contact hole 내의 filling 용도로 poly-Si, Al, WSi_x 등에서 텅스텐 박막으로 바뀌어 가고 있는 과정에 있다. 이는 텅스텐 박막이 저항이 낮고 일렉트로 마이그레이션과 부식에 대한 저항력이 우수하며 stoichiometry 조절이 용이하기 때문이다. 따라서 텅스텐 막의 플라즈마 에칭에 대한 공정개발이 진행 중에 있으며, 플라즈마 에칭에 대한 메커니즘의 이해가 절실히 요구되고 있다.

텅스텐 박막의 플라즈마 에칭은 반응용기 내 CF₄가

울산대학교 재료금속공학부 (School of Mat. Sci. & Metall. Engr., Univ. of Ulsan)

*영동대학교 전자공학부 (School of Electronics Engr., Young-dong Univ.)

<접수일자 : 1999년 3월 29일>

스와 CF_4/O_2 의 혼합가스를 사용한다. 플라즈마 내에서 여기된 전자들이 이들 가스를 C와 F의 이온들과 라디칼로 분해시키고, 텅스텐 박막과 반응하여 C는 폴리머 성 결합을 하고, F는 텅스텐과 결합하여 휘발성이 강한 WF_6 라는 반응 부산물을 형성하여 챔버 밖으로 배기된다고 보고되고 있으나^[1], 현재까지 이론적인 설명은 충분히 이루어지지 않고 있다.

SF_6 가스가 텅스텐 박막을 에칭할 때 CF_4 가스보다 폴리머를 적게 발생하고, 에칭속도가 더 빠르기 때문에 새로운 에칭가스로 주목을 받고 있다. 최근 연구에서는 SF_6 가스에 O_2 를 첨가하여 에칭에 미치는 영향에 대해 보고되고 있으며^[1,3], 또한 CF_4 가스와 SF_6 가스를 사용하여 텅스텐 박막에 대한 에칭 특성에 관한 연구결과도 보고되고 있다.^[2]

따라서, 본 연구에서는 16M 및 64M DRAM에서 전기적인 신호를 전달하는 bit line의 재료를 텅스텐 박막으로 대체하고, 이 박막 위에 패턴을 형성하고자 플라즈마 에칭을 실시하였다. SF_6 와 SF_6-N_2 가스를 이용하여 텅스텐 박막의 에칭경향에 관하여 실험을 하였고^[4], XPS를 사용하여 플라즈마 에칭 이후 텅스텐 박막의 표면에 존재하는 화합물의 종류와 그 결합 상태를 규명하려고 하였다. OES (optical emission spectroscopy)를 이용하여 SF_6 플라즈마가 유지되는 동안 F 이온들의 농도를 관찰하고, 공정변수에 따른 에칭율과의 관계를 비교하여 플라즈마 에칭에 관한 정확한 메커니즘을 이해하려고 하였다.

II. 실험

II-1. 실험 장치

본 실험에 사용된 장치는 Applied Materials사의 C5200 MxP+ 챔버로서 개략적인 구성은 시스템 본체, 로드락 챔버, 공정 챔버, 스트립 챔버, 쿨다운 챔버 그리고 웨이퍼 트랜스퍼를 위한 버퍼 챔버로 구성되어 있다. 웨이퍼 프로세싱을 위한 공정 챔버는 RF 매칭 박스, 캐소드, 진공 시스템, single gas distribution (SGD) 그리고 챔버창을 통한 end point detector가 설치되어 있다.

(그림1). end point detector는 광케이블, 모노크로메터 (monochrometer), 인터페이스 보드 (interface board), 콘트롤러, 모니터, 키보드로 이루어져 있다. 특정 파장만을 모니터링 하여 에칭 종말점을 구하고,

200nm에서 800nm에 이르는 광범위한 파장을 스캔하여 플라즈마가 유지되는 동안 광케이블을 통하여 플라즈마 내에 존재하는 이온들의 농도를 검출하는데 사용하였다.

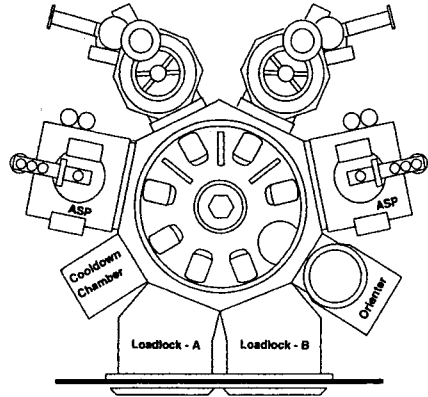


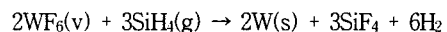
그림 1. 장비 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of system mainframe (top view)

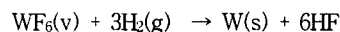
II-2. 패턴이 형성된 텅스텐 박막의 시편 제작

텅스텐 박막을 CVD 방법으로 Ti (200Å) / TiN (800Å)의 구조를 갖는 barrier metal 위에 증착 하였으며, 균일도와 파티클을 개선하기 위하여 기존의 lamp 방식의 susceptor가 아닌 저항히터 (resistive heater)를 사용하여 clampless 방식으로 증착하였다. 텅스텐 박막 증착시 WF_6 가스가 Ti 박막 안으로 침투하는 것을 방지하고 incubation 시간을 줄이기 위하여, SiH_4 환원공정으로 핵 층을 300Å 형성하고 스템 커버리지가 좋은 H_2 환원공정으로 2200Å을 증착하였다. 웨이퍼 온도는 475°C, 압력은 80 torr, 캐리어 가스는 7N 아르곤을 사용하였다. 매 증착 후 NF_3 플라즈마로 챔버 내에 있는 잔류 텅스텐을 제거하였고, NF_3 플라즈마 세정시 발생하는 F 이온들을 제거하기 위하여 수소 플라즈마로 10초간 처리하였다.

* SiH_4 환원공정



* H_2 환원공정



SiH₄ 환원공정을 사용하여 낮은 저항을 갖고 에칭이 용이한 α상을 갖는 텅스텐 박막을 형성하기 위하여 SiH₄/WF₆ 을 0.5:1로 유지하였다. 형성된 텅스텐 박막을 관찰한 결과, WF₆ 가스가 Ti 박막으로 확산하여 생기는 volcano 현상과 peeling 이나 void는 발견되지 않았으며, aspect ratio가 1:1인 패턴에서 스텝커브리지가 95% 이상이고, 비저항율이 12μΩ, 막응력은 1.3 × 10⁻¹⁰ dyne/cm² 을 갖는 우수한 텅스텐 박막을 얻을 수 있었다. 증착이 끝난 후 텅스텐 박막의 표면을 깨끗이 세정하고 positive PR을 스핀 코팅 한 후, I-line 파장을 사용하여 PR 두께를 1.2μm, CD (critical dimension) 는 약 0.45μm로 현상 처리하고, 플라즈마 에칭을 시행하였다. 진행된 실험순서는 그림 2와 같다.

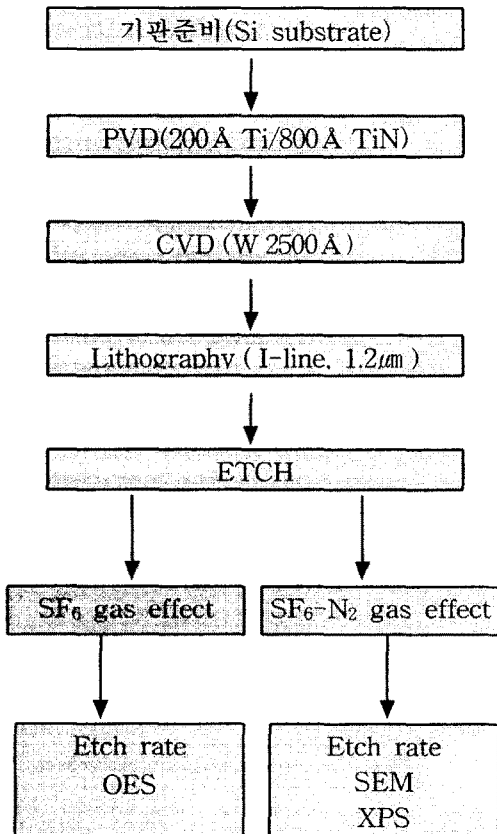


그림 2. 실험 순서도

Fig. 2. Experimental flow chart

II-3. 에칭가스(SF₆, SF₆-N₂)의 변화에 따른 실험

본 실험에 사용된 에칭가스들은 SF₆ 와 SF₆-N₂ 이며, 각각의 MFC 용량은 200 sccm, 100 sccm 을 사용하였다.

SF₆ 가스는 에칭시 20 sccm부터 200 sccm 까지 20 sccm 씩 증가시켰고, N₂ 가스는 사용 범위도 20 sccm 부터 100 sccm 까지 20 sccm 씩 가스 유량을 변화시켜 텅스텐 박막의 에칭비율을 측정하였다. SF₆ 가스량에 따른 F 이온의 잔류농도를 측정하기 위하여 OES 를 사용하였으며, SEM 사진을 통하여 SF₆ 가스에 N₂ 를 첨가할 때 텅스텐 박막의 에칭 profile 변화를 관찰하였다. XPS 분석을 통하여 텅스텐 박막의 표면에 존재하는 화합물과 그 화학적 결합상태를 규명하고자 하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. SF₆ 가스유량의 변화에 따른 에칭율의 변화

SF₆ 가스량에 따른 텅스텐 박막과 포토레지스트 박막의 에칭 변화율을 조사 하였다. 그림 3에 나타난 바와 같이, SF₆ 가스량이 증가함에 따라 텅스텐 박막의 에칭율이 계속적인 증가를 보여주고 있다. 이는 SF₆ 가스가 증가할수록 플라즈마 내에서 SF₄⁺, SF₅⁺, F⁺, F, F⁻ 등의 이온 및 라디칼들의 형성이 증가하면서 텅스텐 박막의 표면과 반응하여 WF₅, WF₆, WF_x 등의 에칭 부산물들이 생성되어 챔버 밖으로 배기 되는 것으로 사료된다^[5]. 포토레지스트의 경우, MFC 최대 유량의 60% 범위인 120sccm까지 에칭율이 증가하나, 60% 이상에서는 포토레지스트의 에칭율이 감소함을 보여주고 있다. 이것은 임계점(60%) 이상에서는 입자간 충돌에 의하여 평균자유행로가 줄어들고 포토레지스트와 이온들 간에 반응이 원활하게 이루어지지 않으므로, 에칭율이 감소하는 것으로 보인다.

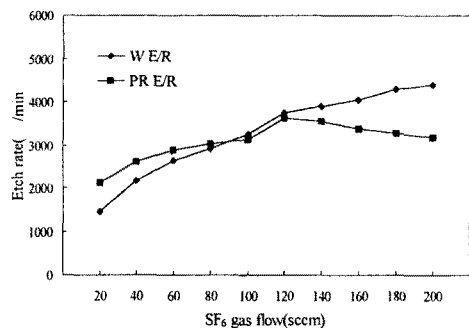


그림 3. SF₆ 가스 유량에 따른 텅스텐 박막과 포토레지스트의 에칭율 변화

Fig. 3. Etch rate of tungsten and photoresist in SF₆ gas flow

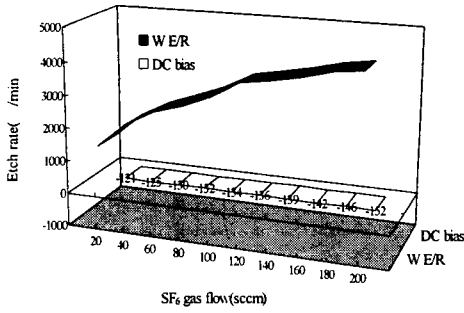
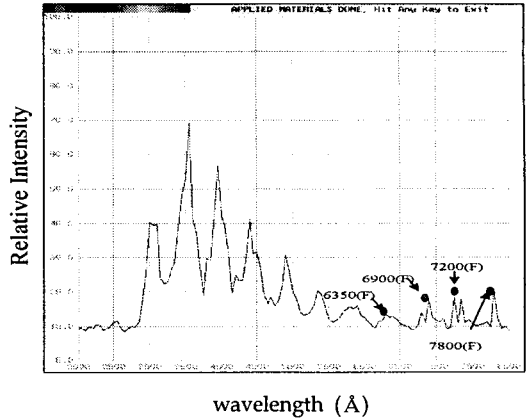


그림 4. SF₆ 가스 유량에 따른 텅스텐 박막의 에칭율과 DC bias 변화

Fig. 4. Etch rate of tungsten vs. DC bias in SF₆ gas flow



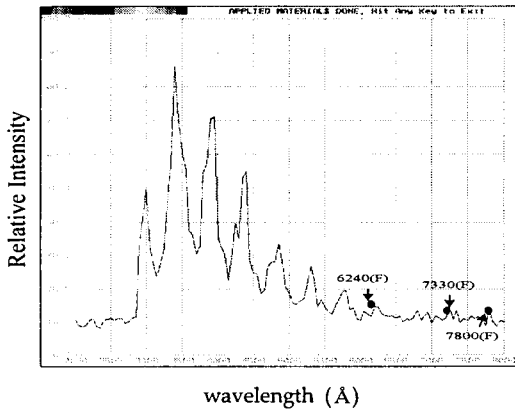
wavelength (Å)

(c) 150 sccm

그림 5. SF₆ 가스 유량에 따른 F 이온과 라디칼의 농도 변화

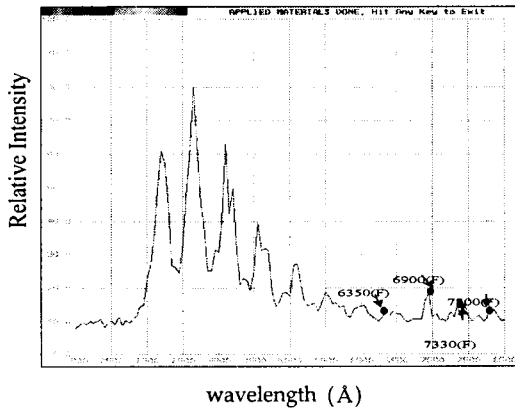
Fig. 5. Concentration of F ions and radicals in SF₆ gas flow

(a) 50 sccm (b) 100 sccm (c) 150 sccm



wavelength (Å)

(a) 50sccm



wavelength (Å)

(b) 100sccm

SF₆ 가스량의 증가에 따른 F 이온 파장들의 농도를 그림 5에 나타내었다. SF₆ 가스량이 증가할 때 F 이온 파장들의 종류와 농도가 증가함을 알 수 있었고, 이는 무거운 이온 (SF₆⁺, SF₅⁺, SF₄⁺, SF₃⁺, SF₂⁺, SF₁⁺, F⁺, F⁺, F⁺) 들의 증가를 의미하므로 텅스텐 박막의 표면과 활발하게 이온 충돌반응이 일어남을 알 수 있다.

III-2. SF₆-N₂ 가스유량의 변화에 따른 에칭율

SF₆ 와 N₂ 가스비율에 따른 텅스텐 박막과 포토레지스트 박막의 에칭 변화율을 측정하였으며, 총 가스량은 100 sccm으로 고정시켜 실험하였다. 그림 6에 나타낸 바와 같이 N₂ 가스의 유량이 증가할수록 텅스텐 박막과 포토레지스트 박막의 에칭율이 감소함을 알 수 있었다. 이는 N₂ 가스가 SF₆ 가스에 희석되면서 상당히 많은 폴리머들을 형성하고, 형성된 폴리머들은 F 이온과 충돌을 일으켜 에칭을 방해하는 것으로 사료된다.

그림 7은 N₂ 가스의 비율이 증가함에 따라 DC bias 가 증가한다는 것을 보여준다. 플라즈마 내에 존재하는 F 이온과 N 이온들이 sheath 영역에서 F 이온들의 에너지보다 N 이온들의 에너지가 상대적으로 상당히 높기 때문에 DC bias가 증가하는 것으로 보여진다.

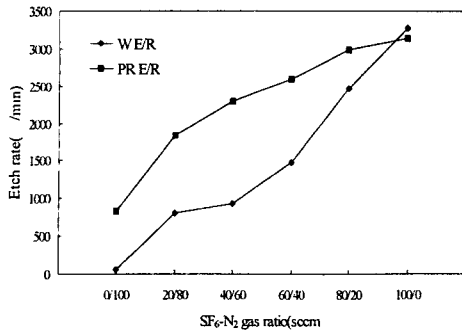


그림 6. SF₆-N₂ 가스 비율에 따른 텅스텐 박막과 포토 레지스의 에칭율 변화

Fig. 6. Etch rate of tungsten and photoresist in SF₆-N₂ gas ratio

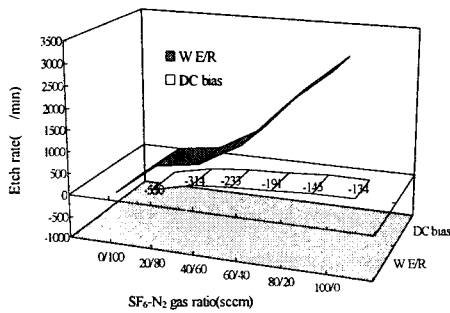
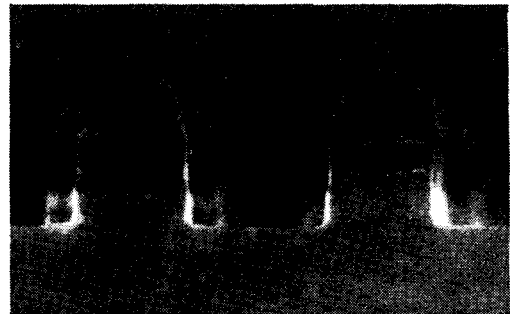


그림 7. SF₆-N₂ 가스 비율에 따른 텅스텐 박막의 에칭 율과 DC bias 변화

Fig. 7. Etch rate of tungsten vs. DC bias in SF₆-N₂ gas ratio

그림 8은 텅스텐 박막의 플라즈마 에칭 이후 포토레지스트를 제거하지 않은 상태에서 SEM을 이용하여 profile을 관찰한 것이다. 텅스텐 박막의 profile은 순수한 SF₆ 가스를 이용하여 에칭 한 경우에 bowing 현상이 발생하고, N₂ 가스비율이 증가할 경우에는 bowing 현상이 줄어드는 것으로 관찰되었다. 이는 텅스텐 박막의 에칭 시간이 짧기 때문에 포토레지스트 손실량이 적어 폴리머가 적게 발생하여 텅스텐 박막의 측면 보호막을 형성하는 폴리머의 양이 적어지게 됨으로써, 에칭에 의한 bowing 현상이 심하게 나타나고, N₂ 가스비율이 높은 경우에는 텅스텐 박막의 에칭 시간이 길어지게 되므로 포토레지스트의 손실량이 상대적으로 많아져 텅스텐 박막의 측면 보호막을 형성하는

폴리머가 충분하게 생성되므로 bowing 현상이 줄어드는 것으로 판단된다.



(a) SF₆ / N₂ : 60sccm / 40sccm



(b) SF₆ / N₂ : 80sccm / 20sccm



(c) SF₆ / N₂ : 100sccm / 0sccm

그림 8. SF₆-N₂ 가스 비율에 따른 텅스텐 박막의 형상 변화

(a) SF₆/N₂ 60 sccm/40 sccm (b) SF₆/N₂ 80 sccm/20 sccm (c) SF₆/N₂ 100 sccm/0 sccm

Fig. 8. Profile of tungsten on SF₆-N₂ gas ratio

(a) SF₆/N₂ 60 sccm/40 sccm (b) SF₆/N₂ 80 sccm/20 sccm (c) SF₆/N₂ 100 sccm/0 sccm

그림 9는 XPS를 이용하여 W 표면에 존재하는 화합물과 그 결합상태를 나타내었다. XPS 분석결과로 볼

때, 에칭 전 텅스텐 표면, CF_4 가스로 에칭한 표면, SF_6 가스로만 에칭한 표면에서와 달리, SF_6-N_2 가스로 에칭한 표면에서는 WN상 (397eV)이 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 SF_6 가스에 N_2 가스의 첨가로 N 이온과 W 표면이 반응하여 WN 층을 형성하고 무거운 이온 (SF_4^+ , SF_5^+ 등) 및 F^* 라디칼에 의한 에칭을 방해하여 텅스텐 박막의 에칭속도가 급격히 감소하는 것으로 사료된다.

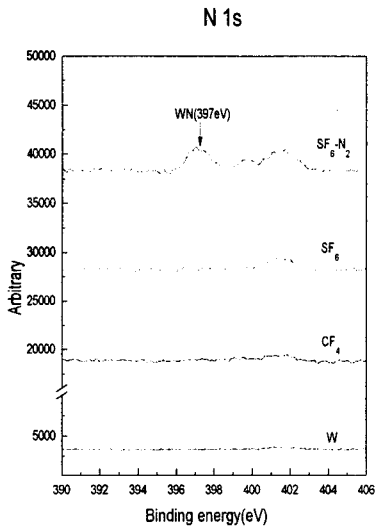


그림 9. 플라즈마 에칭 전후의 텅스텐 박막 표면의 XPS N_{1s} 스펙트럼

Fig. 9. XPS N_{1s} spectra on tungsten surface before and after plasma etching

IV. 결론

SF_6 와 SF_6-N_2 가스를 사용하여 텅스텐 박막을 에칭할 경우 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) SF_6 가스량이 증가할수록 플라즈마 내에 존재하는 무거운 이온 (SF^+ , SF_2^+ , SF_3^+ , SF_4^+ , SF_5^+ , F^+ , F , F^*) 및 라디칼의 증가를 OES를 통하여 간접적으로 알 수 있었으며, 텅스텐 박막의 주 에천트는 positive SF_n^+ 이온들과 F^* 라디칼인 것으로 사료된다.

(2) SF_6 가스에 N_2 가스를 첨가하면, N 이온들이 플라즈마 내에서 많은 양의 폴리머를 발생시키고, 텅스텐

박막의 표면에 WN 층을 형성함으로써 텅스텐 박막의 에칭속도가 급격히 감소되는 것으로 보여진다.

감사의 글

본 연구는 “과학기술부-한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가 연구 센터”의 지원에 의한 것입니다.

V. 참고 문헌

- [1] J. W. Randall and J. C. Wolfe, “High - resolution pattern definition in tungsten”, J. Appl. Phys. Lett., vol. 39, pp. 742-743, 1981.
- [2] K. Suzuki, S. Okudaira, S. Nishimatsu, K. Usami, and I. Kanomata, “Microwave plasma Etching of Si with CF_4 and SF_6 Gas”, J. Electrochem. Soc., vol. 129, pp. 2764-2769, 1982
- [3] K. Tsujimoto, S. Tachi, T. Mizutani, and S. Okudaira, Paper SSD84-45 presented to Technical Group of Semiconductors Device of IEC Japan
- [4] N. Mutsukura and G. Turban, “Reactive Ion Etching of Tungsten in SF_6-N_2 Plasma”, J. Electrochem. Soc., vol. 1, pp. 225-229, 1990.
- [5] F. Fracassi and J. W. Coburn, “Plasma-assisted etching of tungsten films: A quartz - crystal microbalance”, J. Appl. Phys., vol. 63, pp. 1758-1761, 1988.

著 者 紹 介

조 동 울

『센서학회지 제6권 제1호』 논문 97-6-1-04 p.34 참조

천 희 곤

『센서학회지 제6권 제1호』 논문 97-6-1-04 p.34 참조

구 경 완

『센서학회지 제4권 제4호』 논문 95-4-4-11 p.80 참조



고 용 득

1993년 울산대학교 재료공학과 졸업(학사)

1997년 동 대학원 재료공학과 졸업(석사)

현재 AMK 근무



정 광 진

1971년 9월 10일생

1997년 울산대학교 재료공학과 졸업(학사)

현재 동 대학원 재료공학과 대학원 재학 중



최 성 호

1971년 11월 17일생

1997년 울산대학교 재료공학과 졸업(학사)

현재 동 대학원 재료공학과 대학원 재학 중