



CH₄ 플라즈마에 따른 TiN 박막 표면의 식각특성 연구

우종창, 엄두승, 김관하, 김동표, 김창일*

중앙대학교 전자전기공학부

The Etch Characteristics of TiN Thin Film Surface in the CH₄ Plasma

Jong-Chang Woo, Doo-Seung Um, Gwan-Ha Kim, Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim*

School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University

(Received October 1, 2008 ; revised October 27, 2008 ; accepted October 30, 2008)

Abstract

In this study, we carried out an investigation of the etching characteristics (etch rate, selectivity to SiO₂ and HfO₂) of TiN thin films in the CH₄/Ar inductively coupled plasma. The maximum etch rate of 274 Å/min for TiN thin films was obtained at CH₄(80%)/Ar(20%) gas mixing ratio. At the same time, the etch rate was measured as function of the etching parameters such as RF power, Bias power, and process pressure. The X-ray photoelectron spectroscopy analysis showed an efficient destruction of the oxide bonds by the ion bombardment as well as showed an accumulation of low volatile reaction products on the etched surface. Based on these data, the ion-assisted chemical reaction was proposed as the main etch mechanism for the CH₄ containing plasmas.

Keywords: Etch, TiN, Inductively Coupled Plasma, surface

1. 서 론

현재까지 CMOS 소자의 크기가 80 nm 이하로 감소하면서 짧은 채널효과(short-channel effect)와 같은 소자의 소형화에 따른 문제점이 점점 심각하게 노출되기 시작하였으며, 종래에 사용되어온 소자구조 및 제작 기술만으로는 집적도나 소자 동작 특성 개선에 있어 한계에 부딪치게 되었다. 또한 메모리 소자의 트랜지스터의 크기는 메모리 소자의 속도를 향상 시키고, 전력소모를 감소시키기 위하여 급속히 작아지고 있다. 그러나 메모리 소자 크기의 축소는 Silicon Oxide에서의 누설 전류의 증가로 인하여 수반되는 메모리 소자의 열 발생 증가와 게이트에서의 저 전도성 문제를 발생 시킨다¹⁻³⁾. 또한 VLSI 용 Packaging와 Silicon Oxide를 비롯한 커패시터의 절연막 두께 역시 얇게 되어 가고 있다. 이렇게 집적도 증가와 더불어 막의 두께가 얇아짐에 따라 Pin-hole 증가, 불순물 확산과 저항력 감소 문제가

제기되어 이를 보완한 새로운 게이트 절연막이 요구 되고 있다⁴⁻⁵⁾. 또한, 실리콘 집적회로기술의 발전에 따라 지속적인 성능의 개선이 비용의 절감 소비전력의 감소와 함께 실현되어 왔다. 이러한 실리콘 반도체 기술의 혁신은 반도체 소자의 특성 즉, 소형화에 따라서 CMOS 소자의 지속적인 발전을 추구하기 위해 새로운 재료와 기술의 도입이 불가피 할 것으로 예상된다. 따라서 원자 층 레벨의 조작을 통한 high-*k* dielectric, dual metal gate electrode, strained channel 등의 도입이 필요하다. 최근 연구되고 있는 TaN, TiN WN 등과 같은 금속질화물들 중에, TiN은 알루미늄 공정에서 사용되고 연구되어온 물질이다. 최근에 high-*k* 연구가 진행되고 있는 시점에서 poly-silicon을 대체할 금속전극으로 상용 될 수 있는 TiN의 지속적인 연구가 필요하다. 그 중 단위공정에서의 문제점들에 대한 해결 방안이 제대로 제시 되어있지 않은 상태이다. 그 단위 공정 중에서도 건식 식각조건에서 일괄공정으로 처리할 때에 발생할 수 있는 선택비, 상이한 재료에 대한 식각속도의 차이 등의 문제에 대한 연구는 아

*Corresponding author. E-mail : cikim@cau.ac.kr

직 이루어지고 있지 못한 설정이다⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 CH₄/Ar 가스를 기반으로 유도결합 플라즈마 (Inductively Coupled Plasma) 시스템을 이용하여 Metal/high-*k* gate stack 구조의 금속배선으로 사용되어질 수 있는 TiN과 마스크로 사용되어질 수 있는 SiO₂를 식각하였으며, high-*k* 물질의 대표 격인 HfO₂와의 선택비도 연구 하였다. 가스 혼합비, RF 전력, Bias 전력과 공정 압력에 대한 식각속도의 변화와 식각 선택비를 관찰 하였고, 빛 방출 분석(Optical Emission Spectroscopy: OES)을 이용하여 플라즈마 특성과 식각 속도와의 관계를 분석하였다²⁾. 또한 식각 메커니즘을 더욱 상세하게 규명하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 TiN 박막과 플라즈마 내의 라디칼과 식각된 시료 표면의 화학반응 분석을 통해 식각 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 기판은 0.85 ~ 1.15 Ω·cm의 비저항을 갖는 p형, 12인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. TiN 박막은 ALD(atomic layer deposition) 장비를 이용하여 증착하였다.

이와 같이 준비된 TiN 박막의 플라즈마 식각은 그림 1에서 보는 유도 결합 플라즈마에서 CH₄/Ar 가스를 이용하여 식각 실험을 수행하였다. 이때 표준 공정변수로는 RF 전력을 600 W, Bias 전력은 200 W, 공정압력은 2 Pa, 기판온도는 30°C로 고정시켰다. TiN의 식각 속도와 TiN/SiO₂의 식각 선택비는 식각 변수인 CH₄/Ar 가스 혼합비, RF power, bias power와 공정 압력을 각각 변화시키면서 측정

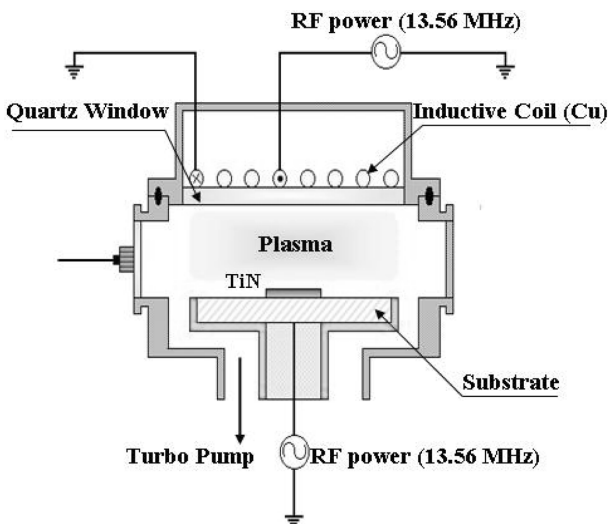


Fig. 1. Schematic of inductively coupled plasma system.

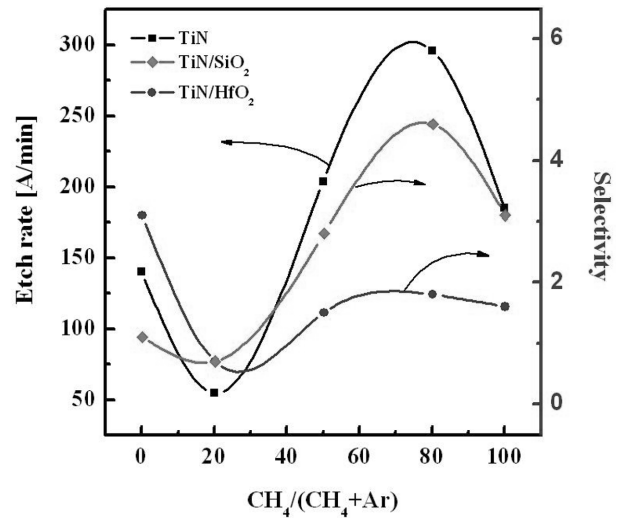


Fig. 2. Etch rate of TiN thin film and selectivities of TiN thin films to SiO₂ and HfO₂ as a function of CH₄/Ar gas mixing ratio.

하였다. 식각속도는 surface profiler(KLA Tencor, Alpha-step 500)를 사용하여 측정하였으며, CH₄ 가스 첨가 비에 따른 플라즈마에서의 CH 라디칼과 Ar의 상대적 부피 밀도의 변화를 관찰하기 위해 OES(SC Tech, PCM 402)를 사용하였다. 식각 전후의 TiN 박막의 표면 반응을 Thermo VG 사의 SIGMA PROBE XPS 장비를 이용하여 분석하였다. 이 때 XPS 장비는 250 watts의 Mg Ka(1486 eV)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 CH₄/Ar 가스 혼합비에 따른 TiN 박막의 식각 속도와 SiO₂ 및 HfO₂ 대한 TiN 박막의 선택비들을 나타내고 있다. 이때의 RF 전력과 Bias 전력은 각각 600 W와 200 W이었으며, 공정 압력과 기판 온도는 2 Pa와 30°C이다. 그림 2에 나타난 바와 같이 CH₄의 첨가량이 0%에서 20%까지 증가함에 따라서 식각 속도는 감소하였다가, CH₄ 첨가량이 20%에서 80%까지 증가함에 따라서 TiN의 식각 속도는 증가 하게 되어, 최대 식각 속도에 도달하게 된다. 그리고 CH₄ 100% 조건에서는 다시 TiN의 식각 속도가 감소하게 된다. CH₄(80%)/Ar(20%)의 조건에서 274 Å/min의 최고 식각 속도를 얻었으며, 이때의 SiO₂와 HfO₂ 대한 선택비들은 각각 4.64, 1.82이었다. TiN의 식각 속도가 Ar=100% 조건 보다 CH₄=100% 조건에서 높게 나타나고 있으며, CH₄와 Ar이 혼합된 플라즈마에서 두 조건보다 높은 식각 속도를 얻을 수 있었다. 이는 CH₄/Ar 플라즈마에서의 TiN의 식각이 Ar 이온의 의한 물리

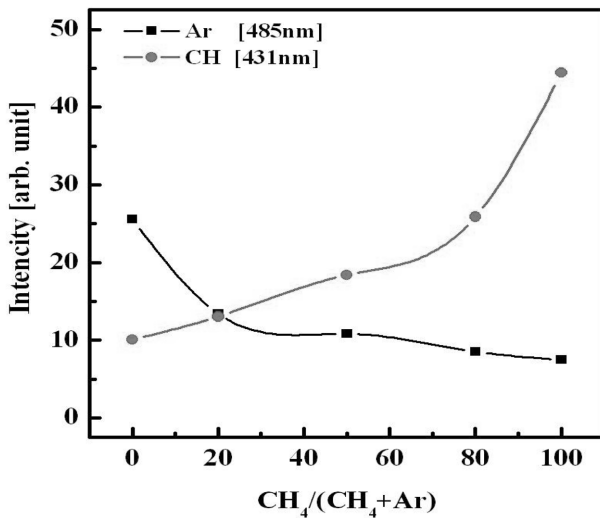


Fig. 3. The optical emission intensity as a function of CH₄/Ar gas mixing ratio.

적 식각과 CH 또는 H 라디칼이 TiN과 표면에서 반응하여 형성하는 TiH₂(녹는점: 450°C) 또는 Ti_x(CH)_y 형성을 통한 화학적 식각의 도움에 의한 것으로 사료된다. 그림 2에서 CH₄의 첨가비가 증가함에 따라서 전자와 여기된 Ar 이온이 CH₄ 기체 분자와 충돌 하여, CH 라디칼과 H와 C 원자로 해리되어, CH와 H의 상대적 부피 밀도가 증할 것으로 예측된다. 이는 주어진 공정 변수에 대하여 결정적인 요인이 H 원자들과 CH 원자들에 의해 제공되는 화학적인 식각 반응이라고 사료된다.

그림 3은 OES를 이용하여 가스 혼합비에 따른 CH₄/Ar 플라즈마의 CH 라디칼 및 Ar의 OES 광 방출 세기를 측정된 결과이다. CH 라디칼 및 Ar의 상대적 부피 밀도는 각각 431 nm와 485 nm 파장의 세기를 비교하여 설명 하고자 한다. 측정된 빛의 세기가 아래식과 같이

$$Int \approx R_{ex} = K_{ex} \times n_e \times N \quad (1)$$

(Int - 측정된 광의 세기, R_{ex} - 여기율, k_{ex} - 여기 변수, n_e - 전자밀도와 N - 입자의 부피 밀도).

이때 k_{ex} × n_e가 플라즈마 변수의 변화에도 불구하고 일정하다고 가정 하면, 위의 식 (1)으로부터 비슷한 파장대에서 측정된 OES 빛의 세기는 입자들의 부피 밀도와 직접적으로 비례한다고 할 수 있다. 그림 3에서 CH₄ 혼합비가 증가함에 따라 Ar intensity가 감소하고 CH intensity가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 CH₄의 혼합비가 증가하면서 Ar 원자의 상대적인 밀도가 감소함에 따라 나타나는 현상으로 볼 수 있다. CH의 증가로부터 CH₄ 기체의 해리과정에서 H원자 또한 증가 되었다는 것을 예측 할 수 있다.

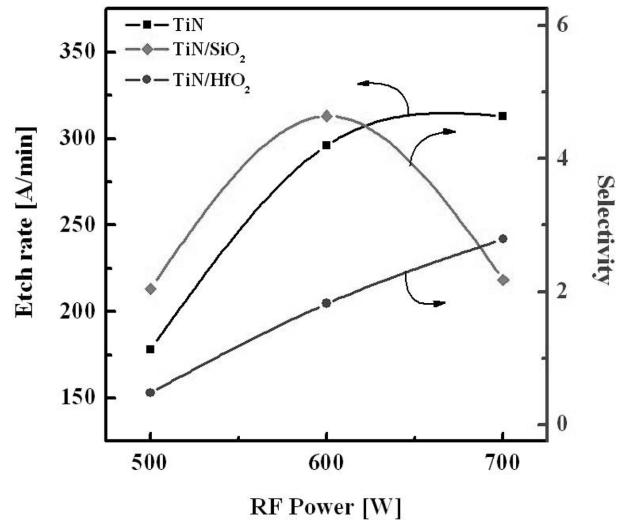


Fig. 4. Etch rate of TiN thin film and selectivities of TiN thin films to SiO₂ and HfO₂ as a function of RF power.

그림 4에서 나타난 것과 같이, RF 전력이 증가할수록 식각 속도는 증가하며, 식각 속도는 700 W 일 때 313 Å/min 로 가장 높았다. SiO₂와 HfO₂에 대한 선택비들은 각각 2.18와 2.79이었다. 이것은 RF 전력이 증가 할수록 CH 라디칼과 H 원자 부피 밀도의 증가와 Ar 이온 유량의 증가로 인하여 물리적인 식각뿐만 아니라 CH 라디칼과 H 원자에 의한 TiN 박막 표면과의 활발한 화학적 반응으로 인해 식각 속도가 증가된 것으로 사료된다. 700 W에서의 TiN/SiO₂의 선택비의 감소는 CH와 H 부피 밀도의 증가에 의하여 SiO₂의 식각 속도가 휘발성이 높은 SiH₄(녹는점: -185°C) 또는 (SiH₃)₂O(녹는점: -144°C)와 같은 부산물을 형성함으로써 TiN의 식각 속도보다 빠르게 증가하였기 때문으로 판단된다.

그림 5는 Bias 전력에 따른 TiN 박막의 식각 속도와 SiO₂와 HfO₂에 대한 선택비들을 나타낸 것이다. Bias 전력을 100 W에서 300 W로 변화 시키면서, TiN의 식각 실험을 수행 하였다. 이때, RF 전력은 600 W, 가스 혼합비는 CH₄(80%)/Ar(20%), 공정 압력은 2 Pa과 기판 온도는 30°C로 고정하였다. 그림 5에서 나타난 것과 같이 Bias 전력이 증가 할수록 TiN 박막의 식각속도는 감소하고, 식각속도는 100 W일 때 333 Å/min로 가장 높았다. Bias 전력이 증가하면, 기판에 인가되는 바이어스 전압은 증가하게 되어, 웨이퍼로 향하는 Ar 이온들의 운동 에너지가 증가하게 되어, 물리적인 스퍼터링 효과가 증가 하게 된다. CH₄/Ar 플라즈마를 이용한 TiN 식각 실험에서는 바이어스 전력이 증가함에 따라서 Ar 이온의 에너지가 크게 증대되어, 흡착된 CH 라디칼과 H원자가 표면에 TiN과 반응하기 전에 물리

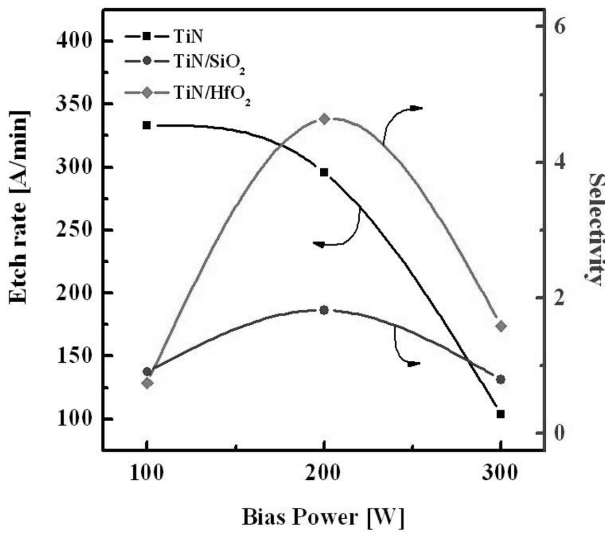


Fig. 5. Etch rate of TiN thin film and selectivities of TiN thin films to SiO₂ and HfO₂ as a function of Bias power.

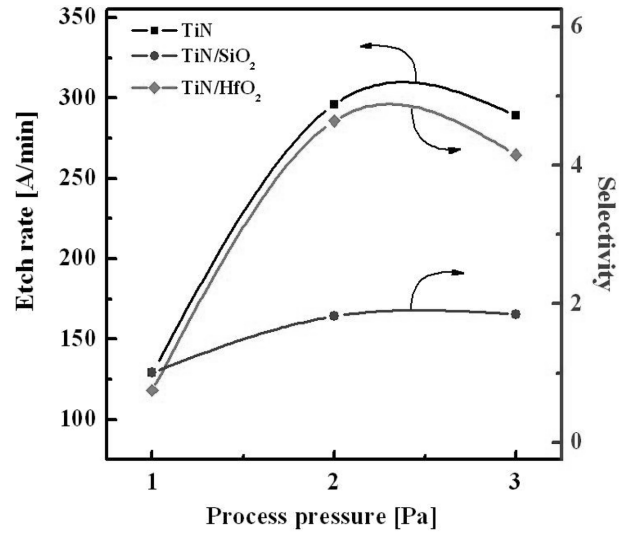


Fig. 6. Etch rate of TiN thin film and selectivities of TiN thin films to SiO₂ and HfO₂ as a function of process pressure.

적 스퍼터링에 의하여 탈착되기 때문에 식각 속도가 감소하는 것으로 사료 된다⁷⁾.

그림 6은 공정 압력에 따른 TiN 박막의 식각속도와 SiO₂와 HfO₂에 대한 선택비들을 나타낸 것이다. TiN 박막의 식각속도는 공정 압력이 낮아질수록 감소하고, 역시 TiN 박막과 SiO₂, HfO₂와의 선택비들도 감소하였다. 일정한 유량이 유입 되는 조건에서 압력이 감소하게 되면 플라즈마 챔버 내부에 입자들이 머무르게 되는 잔류시간이 감소하게 된

다. 즉 충분한 화학반응을 위한 공급되는 CH 라디칼과 H 원자의 부피 밀도가 어느 정도 수준을 유지하여야 하며, 플라즈마 챔버 내에서 일정 시간 머물러야 한다. 그러나 압력이 감소함에 따라서 CH 라디칼과 H 원자의 잔류시간이 감소하게 됨으로써 그 결과 TiN의 식각 속도가 감소하는 것으로 사료된다.

TiN 박막 표면에서 라디칼과의 반응에 따른 식각 특성을 이해하기 위해서 XPS narrow scan 분석을 수행하였다. 그림 7은 CH₄ 가스 혼합비에 따라 식

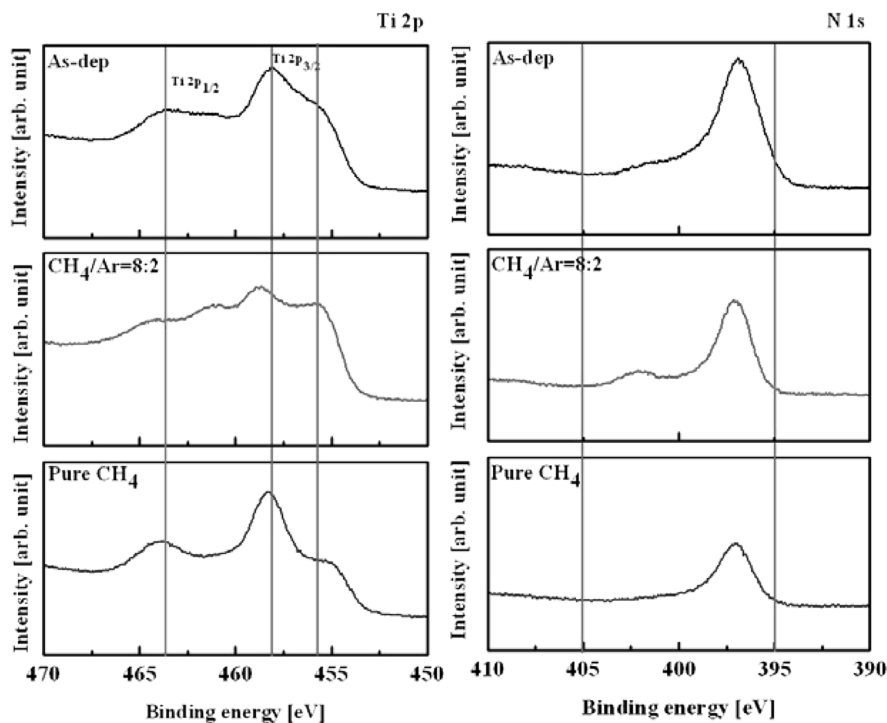


Fig. 7. (a) Ti 2p and (b) N 1s XPS narrow scan spectra of TiN thin film surface etched as a function of CH₄/Ar gas mixing ratio

각 한 TiN 박막 표면에서 XPS의 Ti 2p와 N 1s의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. CH₄/Ar의 가스 혼합비를 변화 시키는 동안 다른 식각 공정 변수는 600 W의 RF 전력, 200 W의 바이어스 전력, 2 Pa의 공정 압력으로 고정하였다. 그림 7(a)에서 보는 바와 같이 CH₄가 첨가된 플라즈마 상태에서 식각한 표면에 대해서만 Ti 2p_{3/2}(458.2 eV)이 높은 에너지 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 CH 라디칼의 높은 유속으로 인하여 TiN 표면에서 화학적인 작용이 가장 활발히 일어났을 뿐만 아니라 반응 생성물에 대한 가장 낮은 이온의 도움 탈착속도(ion-assisted desorption rate)를 보인 것으로 볼 수 있다. 즉, CH₄ 가스의 농도를 증가시킬수록 반응 생성물에 의해서 식각된 표면의 식각 부산물이 증가 된다는 것이다. 그림 7(b)은 TiN 박막의 식각 전후의 N 1s 스펙트럼이다. N 1s 스펙트럼에서 396.9 eV와 402.2 eV의 결합에너지를 가지는 2가지의 증첩되는 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이것은 첫째 N-Ti 결합에 관련된 것으로 판단할 수 있다. 이것은 Ar⁺ 이온의 충격으로 인해 TiN 격자구조에서 더 많은 자유 질소가 생성되기 때문으로 판단된다. 하지만 CH₄ 가스가 포함된 플라즈마 상태에서는 두 경우의 피크가 모두 감소함을 볼 수 있다. 이는 Ar 가스에 CH₄를 첨가함으로써 인해 Ti와 CH 라디칼과의 화학적인 반응으로 인해 더 빠르게 깊게 질화물 결합을 깰 뿐만 아니라, NH 결합, TiH₂ 결합과 Ti(CH)_x 결합 형성을 통하여 TiN의 식각이 증가된다는 것을 알 수 있다.^{8,9)}

4. 결 론

본 논문에서는 CH₄/Ar 플라즈마를 이용한 TiN 박막의 식각에서 CH₄ 가스의 농도가 증가될수록 그리고 RF 전력과 공정 압력이 증가할수록 TiN 박막의 식각 속도가 증가하였다. CH₄(80%)/Ar(20%) 조건에서 TiN의 최대 식각속도는 296 Å/min이었으며 SiO₂와 HfO₂에 대한 식각 선택비들은 각각 4.64와

1.82이었다. CH₄/Ar 플라즈마 상태에서 TiN 박막의 식각은 Ar 이온의 물리적인 스퍼터링에 의해 Ti-N 결합이 끊어지고 CH, H 라디칼에 의한 시료 표면에서의 화학 반응에 의해 식각이 된다. 또한 라디칼과 시료와의 반응으로 인한 비휘발성의 식각 부산물을 Ar 이온의 스퍼터링에 의해서 시료 표면에서 효과적으로 탈착 시킬 때 식각 반응은 활발히 일어나게 되어 식각속도의 증가가 야기 되었다.

감사의 글

본 연구는 (주)하이닉스반도체에서 시행하는 “산·학·연구지원 사업”에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Le Gouil, O. Joubert, G. Cunge, T. Chevolleau, L. Vallier, *J. Vac. Sci. Tech. B*, 25(3) (2007) 767-778.
2. G. H. Kim, K. T. Kim, J. C. Woo, C. I. Kim, *Ferroelectrics*, 357(1) (2007) 41-47.
3. W. T. Chang, T. E. Hsieh, C. J. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 25 (2007) 1265-1269.
4. S. M. Sze, *VLSI Technology*, New York, McGraw-Hill Book Company (1983) 106.
5. R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H. N. Yu, N. Rideout, E. Bessous, and A. R. Leblanc, *IEEE J. Solid State Circuits.*, SC-9 (1974) 256.
6. W. S. Hwang, J. H. Chen, W. J. Yoo, V. Bliznetsov, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23(4) (2005) 964-970.
7. K. B. Jung, H. Cho, Y. B. Hahn, D. C. Hays, E. S. Lambers, Y. D. Park, T. Feng, J. R. Childress, S. J. Pearton, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(4) (1999) 2223-2227.
8. D. R. Lide, “*Handbook of Chemistry*”, CRC Press, 2004 10(3)-10(15).
9. B. Y. Jeong, M. S. Hwang, C. M. Lee, and M. H. Kim, *J. Kor. Inst. Met & Mater.*, 38(6) (2000) 823-828.