유도 결합 플라즈마를 이용한 TaN 박막의 건식 식각 특성 연구

엄두승, 김승한, 우종창, 김창일*

중앙대학교 전자전기공학부

The Study of the Etch Characteristics of the TaN Thin Film Using an Inductively Coupled Plasma

Doo-Seung Um, Seung-Han Kim, Jong-Chang Woo, Chang-Il Kim*

School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University

(Received November 23, 2009 ; revised December 21, 2009 ; accepted December 30, 2009)

Abstract

In this study, the plasma etching of the TaN thin film with $O_2/BCl_3/Ar$ gas chemistries was investigated. The equipment for the etching was an inductively coupled plasma (ICP) system. The etch rate of the TaN thin film and the selectivity of TaN to SiO_2 and PR was studied as a function of the process parameters, including the amount of O_2 added, an RF power, a DC-bias voltage and the process pressure. When the gas mixing ratio was $O_2(3\text{ sccm})/BCl_3(6\text{ sccm})/Ar(14\text{ sccm})$, with the other conditions fixed, the highest etch rate was obtained. As the RF power and the dc-bias voltage were increased, the etch rate of the TaN thin film was increased. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate the chemical states of the surface of the TaN thin film.

Keywords: Etch, TaN, Plasma, ICP, BCl_3/Ar , O_2

1. 서 론

1959년 텍사스 인스트루먼트(TI)사의 잭 킬비(Jack Kilby)에 의해서 하나의 칩 위에 반도체 소자들을 집적시키는 기술이 고안된 이래로, 반도체 칩의 집적도는 끊임없이 개선되어왔다. 인텔(Intel)의 공동 창업자인 고든 무어는 1965년 반도체 칩의 집적도가 18개월에 2배씩 증가한다는 무어의 법칙을 발표하였고, 현재까지도 이 법칙에 따라 집적도가 증가하고 있다. 그러나 계속된 트랜지스터 크기의 감소는 SiO_2 방식의 트랜지스터 게이트(gate)의 물리적 한계점을 드러나게 하였고, 칩에 내장된 트랜지스터가 많아짐에 따라 알루미늄(Al) 금속 배선도 전자 이주와 같은 물리적 한계점을 보이기 시작했다. 이와 같은 한계점들을 극복하기 위하여 새로운 재

료를 적용하기 시작하였고, 최근 트랜지스터의 물리적 한계점을 극복할 수 있는 방안으로 고-유전율(high- k) 물질과 금속 전극이 연구되고 있다. 그리고 전자 이주 현상이 거의 없는 구리 배선을 적용하여 칩의 안정성도 높이려고 하고 있다^{1,2)}.

트랜지스터 게이트의 크기가 줄어들면, 집적도가 향상되고, 동작 전압을 낮출 수 있다. 그러나 계속된 게이트의 축소는 게이트 산화막(SiO_2)에서 터널링을 증가시켜 소자의 오동작을 유발한다. 따라서 게이트 막을 두껍게 만들어 터널링을 방지하고 낮은 전압에서도 채널을 형성할 수 있는 고-유전막(high- k thin film)으로 대체하려는 연구가 진행 중이다³⁾. 고-유전막에 금속 전극을 적용하면 전기적 특성이 향상되기 때문에 최근에 금속/고-유전막 구조의 트랜지스터 연구가 활발히 진행되고 있다^{4,5)}. 또한 전자 이주 현상이 낮고, 비저항도 낮은 구리 금속 배선이 연구되고 있다. 구리는 기존의 알루미늄

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

높 배선과 다르게 상감(damascene) 공정을 이용하여 비아(Via)나 컨택(Contact)의 홀(Hole)에도 적용할 수 있어서 중간 공정을 많이 줄일 수 있다는 장점을 지닌다⁶⁾. 그러나 구리는 쉽게 확산되는 성질을 가지고 있어 확산 방지막이 필수적이다^{1,2)}. 연구되고 있는 확산 방지막으로는 TaN, TiN, WN 등과 같은 금속 질화물들이다^{1,2,7,8)}. 확산 방지막으로 사용되는 TaN과 TiN은 금속/고-유전막 구조에서의 전극으로 사용될 수 있기 때문에 지속적인 연구가 진행되고 있다^{9,10)}.

미세공정에서 식각은 중요한 공정 중 하나이다. 트랜지스터의 크기가 줄어들며 따라 게이트의 폭도 줄어들어야 하며, 게이트의 폭에 따라 전극의 폭도 줄어들어야 한다. 따라서 소자의 미세화가 진행될수록 플라즈마를 이용한 이방성 식각의 중요성은 더욱 커지고 있어서 계속된 연구가 진행되고 있다¹¹⁾.

본 연구에서는 BCl_3/Ar 에 O_2 가스 첨가에 따른 유도결합 플라즈마(ICP: Inductively coupled plasma)에서의 TaN 박막의 식각 특성을 알아보았고, RF 전력, 직류 바이어스 전압 그리고 공정압력의 변화에 따른 식각 특성을 알아보았다. TaN 박막표면에서의 화학적 반응들은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의해서 알아보았다.

2. 실험

본 실험에 사용한 시료는 TaN/SiO₂/Si substrate의 구조로 TaN 박막의 두께는 1000 Å이었다. TaN 박막과의 선택비를 확인하기 위하여 마스크로 SiO₂ 박막과 PR(Photo Resist)이 사용되었다.

본 실험에서 사용된 건식식각 장치는 유도결합 플라즈마(ICP) 시스템을 이용하여 진행하였다. 본 식각 장치의 원형 반응로(Chamber)는 지름이 26 cm 이고, 반응로 내부의 높이는 9 cm로 구성되어 있다. 반응로 상부는 플라즈마를 형성하기 위한 3.5회 감긴 구리 코일 안테나가 석영창(quartz window)에 의해 반응로 내부와 격리되어있고, 안테나에 전원을 입력하기 위하여 13.56 MHz의 주파수를 가지는 RF 전원이 연결되어있다. 하부에는 플라즈마의 이온을 제어하기 위하여 13.56 MHz 주파수의 RF 전원이 연결되어 있다. 반응로 내부의 압력은 mechanical pump와 turbo-molecular pump를 이용하여 10⁻⁶ Torr까지 유지하였고, throttle valve를 이용하여 공정 압력을 조절하였다.

기본 공정 조건은 500 W의 상부 RF 전력, -100 V의 하부 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 공정 압력, 40°C의 기판 온도 그리고 $\text{BCl}_3(6 \text{ sccm})/\text{Ar}(14 \text{ sccm})$

sccm)의 가스 비로 하였다. TaN 박막의 식각은 각각의 공정 변수의 변화에 따라 진행되었고, depth profiler(alpha-step 500, KLA Tencor)를 이용하여 식각률을 측정하였다. 표면의 화학적 구성 및 변화를 알아보기 위하여 XPS(AXIS-HSI, KRATOS)분석을 진행하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 500 W의 상부 RF 전력, -100 V의 하부 직류 바이어스 전압, 2 Pa의 공정압력, 40°C의 기판온도 그리고 $\text{BCl}_3(6 \text{ sccm})/\text{Ar}(14 \text{ sccm})$ 의 가스 조건에서 O_2 가스를 첨가함에 따른 TaN 박막의 식각률과 SiO₂ 및 PR과의 식각 선택비를 나타낸 것이다.

$\text{BCl}_3(6 \text{ sccm})/\text{Ar}(14 \text{ sccm})$ 의 가스 조건에서 3 sccm의 O_2 가스를 첨가하였을 때 식각률은 148.43 nm/min으로 가장 높은 식각률을 나타냈다. 표 1은 예상되는 화학반응의 Gibb's free energy이다¹²⁾. 표 1에서와 같이 TaN은 Cl계열의 라디칼과 Oxygen에 의한 화학적 식각 후, 주로 TaCl_5 또는 TaOCl_3 및 TaO_2Cl 의 식각 부산물을 생성할 것으로 예상된다. TaOCl_3 와 TaO_2Cl 의 Gibb's free energy는 매우 큰 값을 나타내며 Oxygen의 첨가 시 매우 빠르게 반응할 것을 예상할 수 있다. 즉, 3 sccm의 O_2 의 첨가로 TaN은 TaO_2Cl 및 TaOCl_3 로 화학적 반응이 매우 빠르게 진행되어 식각률을 높인 것으로 사료된다. 그러나 6 sccm 이상의 O_2 가스가 첨가되었을 때는 오히려 증착되는 현상이 관찰되었다. 표 1에서 알 수 있듯이, TaO_2Cl 와 TaOCl_3 은 고체의 형태로 표면에 잔류할 수 있다. 즉, 첨가된 O_2 가스의 영향으로 화학적 반응은 매우 빠르게 일어나지만,

Fig. 1. Etch rate of TaN thin film and selectivity of TiN to SiO₂ and PR as a function of additive O₂ gas in the BCl_3/Ar gas chemistry.

Table 1. The Gibb's free energy of the expected etching by-products

	Volatile etch products	Nonvolatile residues	Volatile etch products	Nonvolatile residues
	Reaction	$\Delta G^{\circ}f$ (kJ/mol)	Reaction	$\Delta G^{\circ}f$ (kJ/mol)
TaN	TaCl[g]	328.16	TaO₂Cl[s]	-968.39
	TaCl ₂ [g]	-77.011	TaCl ₃ [s]	-480.01
	TaCl ₃ [g]	-313.17	TaOCl₃[s]	-802.599
	TaCl ₄ [g]	-540.657	TaCl ₄ [s]	-613.663
	TaOCl₃[g]	-748.318	TaCl ₅ [s]	-746.41
	TaCl₅[g]	-709.287	Ta ₂ O ₅ [s]	-1911

O₂ 가스의 증가에 의해서 반응로 내의 Ar⁺ 이온은 감소하게 되어, 총 이온충돌 에너지가 감소하게 되었고, 화학적 반응 후 TaN 박막의 표면에 남아있는 식각 부산물들(TaO₂Cl, TaOCl₃)은 감소된 이온충돌 에너지에 의해 TaN 박막의 표면에서 적절히 제거되지 못하였기 때문에 판단된다¹²⁾.

TaN과 SiO₂의 식각 선택비는 O₂(3 sccm)/BCl₃(6 sccm)/Ar(14 sccm)의 가스 조건에서 3.1로 가장 높았고, TaN과 PR과의 식각 선택비는 O₂ 가스가 첨가되지 않은 BCl₃(6 sccm)/Ar(14 sccm)의 가스 조건에서 0.49로 가장 높았다. 이는 O₂가 Si의 식각률을 감소시키고, PR의 식각률을 높이기 때문에 판단된다.

그림 2는 O₂(3 sccm)/BCl₃(6 sccm)/Ar(14 sccm)의 가스조건, -100 V의 하부 직류 바이어스 전압, 2 Pa의 공정압력 그리고 40°C의 기판온도 조건에서 상부 RF 전력의 변화에 따른 TaN 박막의 식각률과 SiO₂ 및 PR과의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 상부 RF 전력은 400 W부터 700 W까지 변화시켰고, 700 W의 RF 전력에서 350.12 nm/min으로 가장 높은 식각률을 나타냈다.

RF 안테나와 반응로 내의 가스에 의해서 플라즈마가 생성되고, RF 전력이 높을수록 반응로 내의 플라즈마 밀도는 증가하게 된다. 플라즈마 밀도의

증가는 반응성이 높은 라디칼의 밀도가 증가함을 의미한다. 그림 2와 같이 RF 전력이 높아질수록 TaN 박막의 식각률이 높아지는 것은 플라즈마의 밀도가 증가하기 때문으로 사료된다^{10,13,14)}.

TaN과 SiO₂의 식각 선택비는 600 W의 RF 전력에서 3.48로 가장 높았고, TaN과 PR의 식각 선택비는 전반적으로 낮은 선택비를 보여주었다.

그림 3은 O₂(3 sccm)/BCl₃(6 sccm)/Ar(14 sccm)의 가스조건, 500 W의 상부 RF 전력, 2 Pa의 공정압력 그리고 40°C의 기판온도 조건에서 하부 직류 바이어스 전압의 변화에 따른 TaN 박막의 식각률과 SiO₂ 및 PR과의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 하부의 직류 바이어스 전압은 -50 V에서 -200 V까지 50 V 단위로 변화시켰고, -200 V에서 375.98 nm/min으로 가장 높은 식각률을 나타냈다. 직류 바이어스 전압이 반응로의 하부에 인가됨에 의해 이온이 큰 에너지를 가지게 된다. 그림 3에서와 같이 직류 바이어스 전압이 음의 값으로 커질수록 물리적 스퍼터링 에너지는 더욱 크게 되어 TaN 박막의 식각률은 증가하게 되었다고 사료된다^{10,14)}. -50 V의 직류 바이어스 전압에서는 증착되는 현상이 관찰되었다. 이는 물리적 스퍼터링 효과가 낮아 TaN 박막 표면에 생성된 식각 부산물들을 효과적으로

Fig. 2. Etch rate of TaN thin film and selectivity of TaN to SiO₂ and PR as a function of the RF power.

Fig. 3. Etch rate of TaN thin film and selectivity of TaN to SiO₂ and PR as a function of the DC-bias voltage.

Fig. 4. Etch rate of TaN thin film and selectivity of TaN to SiO₂ and PR as a function of the process pressure.

제거시키지 못하였기 때문으로 판단된다.

TaN과 SiO₂의 식각 선택비는 -100 V의 직류 바이어스 전압에서 3.1로 가장 높았고, TaN과 PR의 식각 선택비는 전반적으로 낮았으며, 선택비의 변화는 거의 없었다.

그림 4는 O₂(3 sccm)/BCl₃(6 sccm)/Ar(14 sccm)의 가스조건, 500 W의 상부 RF 전력, -100 V의 하부 직류 바이어스 전압 그리고 40°C의 기판온도 조건에서 공정압력의 변화에 따른 TaN 박막의 식각률과 SiO₂ 및 PR과의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 1 Pa의 공정압력에서는 104.33 nm/min의 식각률을 나타내고, 2 Pa의 공정압력에서 식각률이 148.43 nm/min으로 조금 높아졌다. 그러나 3 Pa의 공정압력에서 증착현상이 나타났다. 공정압력의 변화는 플라즈마 내부의 입자간 충돌에 의한 평균자유행로(mean-free path)에 영향을 미친다. 공정압력이 높을수록 내부에 잔류하는 입자들의 양이 많아져서 평균자유행로는 짧아지고, 결국 입자의 운동에너지를 감소시켜 박막 표면에서의 물리적 충돌에너지를 감소시키는 결과를 가져온다^{15,16}. 3 Pa의 공정압력에서 Oxygen과 Cl계열의 라디칼들은 TaN과 반응하여 식각 부산물(TaOCl_x)을 생성하지만 휘발성이 낮아 TaN 박막의 표면에 잔류하게 되었고, 높은 공정압력에 의해 Ar⁺ 이온의 스퍼터링 에너지가 낮아져 잔류하고 있는 식각 부산물을 적절히 제거하지 못하였기 때문에 증착현상이 발생했다고 사료된다. 2 Pa의 공정압력에서 가장 높은 식각률을 보여준다. 공정압력이 낮을수록 이온의 스퍼터링 에너지가 높아지지만, 내부의 가스 및 식각 부산물들이 잘 배출되어 반응성 이온이나 라디칼들이 박막의 표면과 반응하기 전에 배출되는 경우가 많아지게 되는데, 1 Pa에서는 낮은 공정압력에 의해 Ar⁺

Fig. 5. XPS narrow scan spectra of the surface of the TaN thin film under O₂/BCl₃/Ar gas mixing ratio.

이온의 스퍼터링 에너지가 증가하였으나, TaN 박막의 표면과 반응할 수 있는 반응종이 줄어들었기 때문에 식각률이 다소 낮아졌다고 판단된다.

TaN과 SiO₂의 식각 선택비는 2 Pa에서 3.1이었고, TaN과 PR의 식각 선택비는 1 Pa와 2 Pa에서 0.2와 0.3으로 낮았다.

그림 5는 O₂/BCl₃/Ar의 가스 혼합비에 따른 식각 전·후의 TaN 박막 표면의 XPS narrow scan spectra이다. 식각 전과 BCl₃/Ar 가스에서 식각 후의 TaN 박막 표면을 비교하였을 때, 28 eV 근처와 24 eV 근처의 peak에서 변화가 관찰되었다. 이 결과로 TaN 박막 표면에 산화되어있던 금속 산화층이 BCl₃/Ar 플라즈마에서 제거되었고, Ta-Cl_x와 같은 식각 부산물이 표면에 잔류하고 있는 것으로 사료된다. 반면에 3 sccm의 O₂ 가스가 첨가되어 식각한 경우, O₂ 가스의 영향으로 TaN 박막 표면은 Ta_x-O_y 형태의 식각 부산물이 잔류할 것으로 사료되고, 6 sccm의 O₂ 가스가 첨가된 경우는 Ta-O_x-Cl_y 형태의 식각 부산물이 잔류할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 유도결합 플라즈마(ICP) 시스템을 이용한 TaN 박막의 식각 실험을 수행하였고, SiO₂와 PR의 식각 선택비를 관찰하였다. BCl₃(6 sccm)/Ar(14 sccm)의 가스 조건에서 3 sccm의 O₂ 가스를 첨가되었을 때 가장 높은 식각률을 나타냈다. 상부 RF 전력이 높을수록, 하부의 직류 바이어스 전압이 음의 값으로 커질수록 식각률은 증가하였고, 공정압력은 2 Pa일 때가 가장 높은 식각률을 나타내었다. O₂ 가스의 첨가로 TaOCl_x와 같은 식각 부산물을 생성시키며, 이 식각 부산물은 휘발특성이 낮기 때문

에 TaN 표면에서 제거하기 위하여 물리적 스퍼터링 효과가 필요하다고 판단된다.

참고문헌

1. K. H. Min, K. C. Chun, K. B. Kim, J. Vac. Sci. Technol. B, 14(5) (1996) 3263.
2. J. S. Park, M. J. Lee, C. S. Lee, S. W. Kang, Electrochem. Solid State Lett., 4 (2001) C17.
3. 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, J. Grazul, J. Appl. Phys., 92 (2002) 7168.
4. B. H. Lee, R. Choi, L. Kang, S. Gopalan, R. Nieh, K. Onishi, Y. Jeon, W. J. Qi, C. Kang, J. C. Lee, "Characteristics of TaN Gate MOSFET with Ultrathin Hafnium Oxide (8Å-12Å)", International Electron Devices Meeting, (2000) 39.
5. C. S. Kang, H. J. Cho, Y. H. Kim, R. Choi, K. Onishi, A. Shahriar, J. C. Lee, J. Vac. Sci. Technol. B, 21(5) (2003) 2026.
6. C. K. Hu, L. Gignac, S. G. Malhotra, R. Rosenberg, S. Boettcher, Appl. Phys. Lett., 78 (2001) 904.
7. A. Arranz, C. Palacio, Surf. Interface Anal., 29 (2000) 653.
8. P. Lamour, P. Fioux, A. Ponche, M. Nardin, M. F. Vallat, P. Dugay, J. P. Brun, N. Moreaud, J. M. Pinvidic, Surf. Interface Anal., 40 (2008) 1430.
9. S. K. Yang, H. H. Kim, B. H. O, S. G. Lee, E. H. Lee, S. G. Park, S. P. Chang, J. G. Lee, H. Y. Song, J. Korean Phys. Soc., 51 (2007) S198.
10. M. H. Shin, M. S. Park, N. E. Lee, J. Kim, C. Y. Kim, J. Ahn, J. Vac. Sci. Technol. A, 24(4) (2006) 1373.
11. K. Nakamura, T. Kitagawa, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, Vacuum, 80 (2006) 761.
12. W. S. Hwang, J. Chen, W. J. Yoo, V. Bliznetsov, J. Vac. Sci. Technol. A, 23(4) (2005) 964.
13. M. H. Shin, S. W. Na, N. E. Lee, J. H. Ahn, Thin Solid Films, 506-507 (2006) 230.
14. F. A. Khan, L. Zhou, V. Kumar, I. Adesida, R. Okojie, Mat. Sci. Eng. B, 95 (2002) 51.
15. S. M. Koo, D. P. Kim, K. T. Kim, and C. I. Kim, Mat. Sci. Eng. B, 118 (2005) 201.
16. F. A. Khan and I. Adesida, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 2268.