

## 고밀도 플라즈마를 이용한 TiN 박막의 반응성 이온 식각

민수련, 박익현, 이장우, 정지원\*  
 인하대학교 화학공학과  
 (cwchung@inha.ac.kr\*)

## Reactive Ion Etching of TiN Thin Films in a High Density Plasma

Su Ryun Min, Ik Hyun Park, Jang Woo Lee, Chee Won Chung\*  
 Department of Chemical Engineering, Inha University  
 (cwchung@inha.ac.kr\*)

## 서론

TiN은 낮은 friction coefficient 및 우수한 전기적 특성을 가지고 있기 때문에 multilevel metallization을 위하여 aluminum과 silicon 박막 사이에 conductive diffusion barrier로써 microelectronics와 optoelectronics에 이용된다[1]. 본 연구에서는 TiN의 이러한 특성을 이용하여 여러 가지 반도체 소자를 구성하는 금속이나 금속산화물 박막들을 식각할 때 고밀도 플라즈마에 잘 견디는 하드 마스크(hard mask)로써 TiN 박막을 이용하고자 한다[2, 4].

최근에 차세대 반도체 메모리 소자로 대두되고 있는 비휘발성인 ferroelectric random access memory (FeRAM)와 magnetic random access memory (MRAM)에 사용되는 iridium, platinum,  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  박막과 CoFe, NiFe 등의 여러 가지 자성박막들은 느린 식각속도 때문에 photoresist (PR) mask에 대하여 낮은 선택도를 나타낸다. 그 결과로서 식각된 박막들은 낮은 식각 경사 및 재증착 현상이 관찰된다[3].

본 연구에서는 고밀도 유도 결합 플라즈마를 이용한 반응성 이온 식각을 통하여 식각된 TiN 박막의 식각 속도, 식각 프로파일, 그리고 표면 특성을 관찰함으로써 깨끗하고 우수한 식각 프로파일을 갖는 TiN 하드 마스크를 형성하고자 하였다.

## 실험

본 연구에서는 고밀도 플라즈마를 이용하는 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각 장비(inductively coupled plasma reactive ion etching: ICPRIE)를 사용하여 TiN 하드 마스크를 식각하였다. ICPRIE 시스템은 크게 load lock chamber, process chamber 그리고 substrate susceptor로 구성되어 있다. TiN 하드 마스크는 rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 IrRu(2000 Å)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 두께 2000 Å으로 증착되었고 photolithography 공정을 이용하여 패터닝되었다.

본 실험에서는 Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 그리고 Ar 가스를 선택하여 각 가스와 혼합 가스의 농도 변화에 따른 식각 속도와 식각 프로파일을 관찰하였다. TiN 하드 마스크의 식각 속도는  $\alpha$ -step surface profilometer를 이용하여 식각 전후 박막의 두께를 측정함으로써 계산되었고, 식각 프로파일은 field emission scanning electron microscopy (FESEM)를 사용하여 관찰되었다. 그리고 식각 전후 TiN 박막 표면의 거칠기를 atomic force microscopy (AFM)를 사용하여 관찰하였다.

## 결과 및 토론

본 실험에서는 TiN 박막을 식각할 경우에 나타나는 낮은 식각 경사와 재증착의 문제점을 해결하기 위하여 Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 그리고 Ar 가스를 사용한 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각 방법을 이용하여 TiN 박막을 식각하였다.

Figure 1은 PR 패터닝된 TiN 박막을 Cl<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용하여 식각하였을 때 각 가스

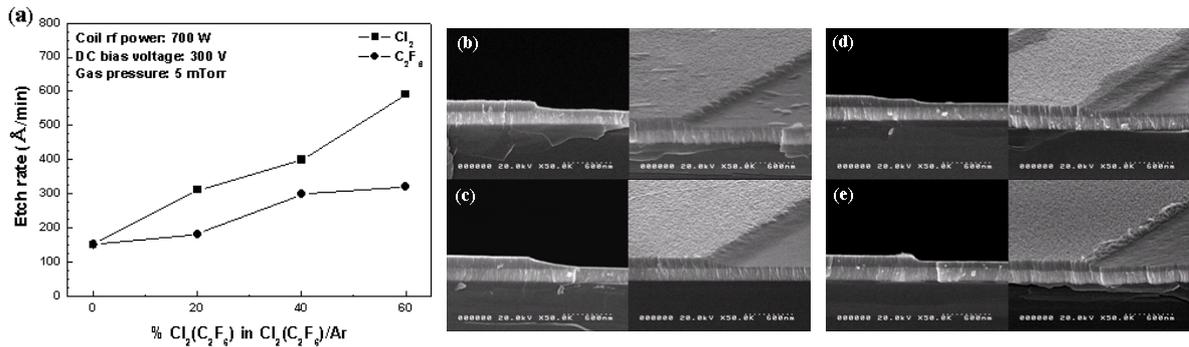


Figure 1. (a) Etch rates of TiN thin films as a function of gas concentration and FESEM photographs of TiN thin films etched at (b) 20%  $\text{Cl}_2$  and (c) 40%  $\text{Cl}_2$  in  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ , (d) 20%  $\text{C}_2\text{F}_6$  and (e) 40%  $\text{C}_2\text{F}_6$  in  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ ; coil rf power: 700 W; dc bias voltage to the substrate: 300 V; gas pressure: 5 mTorr.

에 대하여 나타난 TiN 박막의 식각 속도와 식각 프로파일이다. 각각의  $\text{Cl}_2$ 와  $\text{C}_2\text{F}_6$  가스의 농도가 증가할수록 Ar 이온에 의해 스퍼터링된 TiN 박막의 표면 물질과 반응하는 Cl 라디칼이 많아져 식각 속도가 증가하였다.  $\text{Cl}_2$  가스 농도 변화에 따른 식각 프로파일을 관찰하여 보면  $\text{Cl}_2$  가스의 농도가 증가할수록 식각 경사가 낮아지고 재증착이 줄어들어 40%  $\text{Cl}_2$ 에서는 재증착이 관찰되지 않았다. 이것은 증가한 Cl 라디칼이 TiN 박막과 반응하여 휘발되었다고 판단된다. 그에 비해  $\text{C}_2\text{F}_6$  가스는 농도가 증가할수록 식각 경사가 개선되는 경향을 보였지만 패턴 주위에 재증착이 관찰되었다. 따라서 식각 경사를 개선시키고 재증착을 줄이기 위해  $\text{Cl}_2$ 와  $\text{C}_2\text{F}_6$ 의 혼합 가스가 식각 가스로서 요구되었다.

Figure 2의 (a)는 혼합 가스의 농도에 따른 식각 속도를 그래프로 나타낸 것이다. 혼합 가스는  $\text{Cl}_2$ 와  $\text{C}_2\text{F}_6$  가스 각각 1:1의 비율로 혼합하였으며 그 농도는 전체 20%, 40%, 60%로 변화시켰다. 혼합 가스의 전체 농도가 증가할수록 식각 속도는 증가하였다. 그림 2의

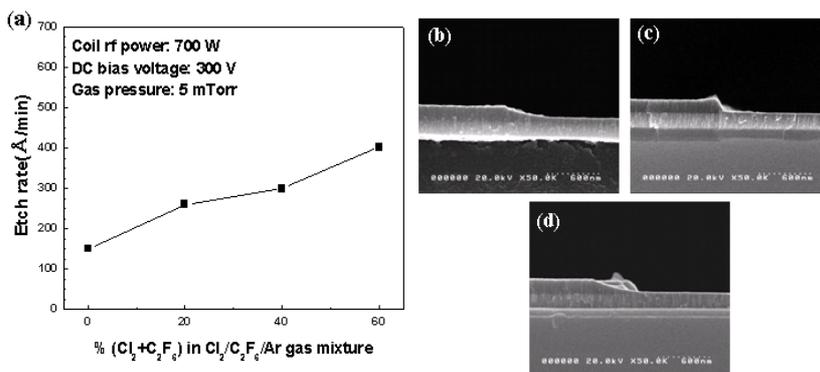


Figure 2. (a) Etch rates of TiN thin films as a function of  $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{F}_6$  mixture gas concentration and FESEM photographs of TiN thin films etched at (b) 10%  $\text{Cl}_2/10\%$   $\text{C}_2\text{F}_6$ , (c) 20%  $\text{Cl}_2/20\%$   $\text{C}_2\text{F}_6$  and (d) 30%  $\text{Cl}_2/30\%$   $\text{C}_2\text{F}_6$  mixture gas in  $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ ; coil rf power: 700 W; dc bias voltage to the substrate: 300 V; gas pressure: 5 mTorr.

되지 않았다.  $\text{Cl}_2$  가스가  $\text{C}_2\text{F}_6$  가스로 인한 재증착이 생기는 것을 억제시켜 주어 좋은 식각 프로파일을 얻었으며  $\text{C}_2\text{F}_6$  가스로 인해 수직적인 식각 경사를 얻을 수 있었다. 그러나 30%  $\text{Cl}_2/30\%$   $\text{C}_2\text{F}_6$  조건 하에서 식각된 TiN 박막의 식각 프로파일은 식각 경사가 좋지 않

고 재증착이 관찰되었다. 이것은  $\text{Cl}_2$  가스의 농도가 증가함에 따라 낮은 식각 경사가 나타나고  $\text{C}_2\text{F}_6$  가스의 농도가 증가함에 따라 재증착이 생성된 것이다.

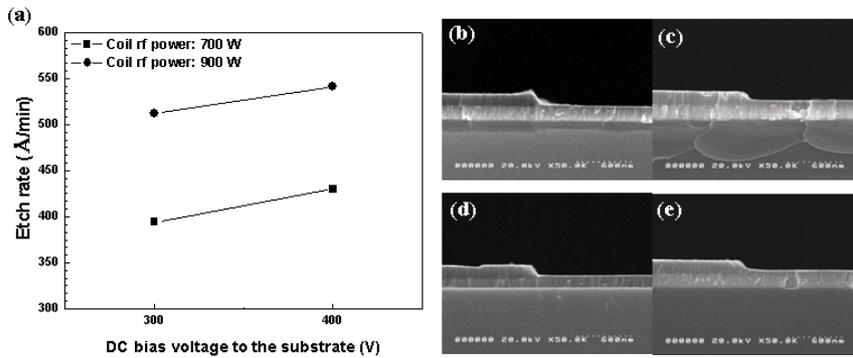


Figure 3. (a) Etch rates of TiN thin films as a function of coil rf power and dc bias voltage to the substrate, FESEM photographs of TiN thin films etched at 20%  $\text{Cl}_2$ /20%  $\text{C}_2\text{F}_6$  gas mixture; (b) 700 W/300 V/5 mTorr; (c) 700 W/400 V/5 mTorr; (d) 900 W/300 V/5 mTorr; (e) 900 W/400 V/5 mTorr.

증가할수록 chamber 내의 플라즈마 밀도가 증가하면서 TiN 박막 표면을 스퍼터링하는 Ar 이온의 수가 증가하였고 이렇게 스퍼터링된 물질과 반응하는 Cl 라디칼이 또한 증가하였기 때문에 식각 속도가 증가한 것이다. 동일한 coil rf power에서 기판에 가해지는 dc bias voltage를 증가시켰을 때 기판에 끌리는 Ar 이온의 에너지가 증가하고 그로 인하여 Ar 이온의 스퍼터링 효과가 더 강해져 TiN 박막의 식각 속도가 증가하였다. Figure 3의 (b), (c), (d), (e)는 20%  $\text{Cl}_2$ /20%  $\text{C}_2\text{F}_6$  조건 하에서 식각 변수인 coil rf power와 기판에 가해지는 dc bias voltage를 변화시켜 얻은 식각 프로파일이다. 높은 coil rf power와 높은 dc bias

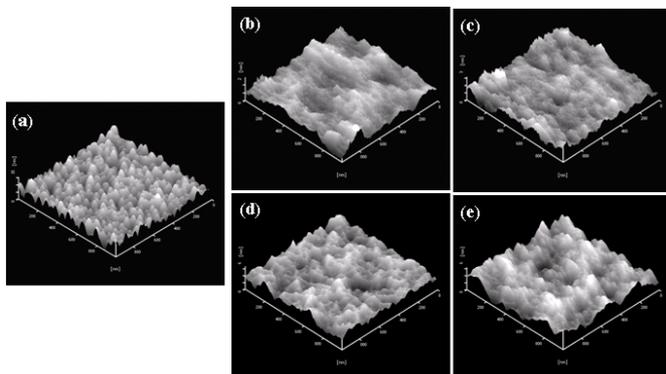


Figure 4. AFM images of TiN thin films (a) before etching and etched at (b) 20%  $\text{Cl}_2$  and (c) 40%  $\text{Cl}_2$  in  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ , (d) 20%  $\text{C}_2\text{F}_6$  and (e) 40%  $\text{C}_2\text{F}_6$  in  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ ; coil rf power: 700 W; dc bias voltage to the substrate: 300 V; gas pressure: 5 mTorr.

한 것이다. 식각 전 TiN 박막 표면의 root mean square (RMS) 값은 2.20 nm이다. 20%  $\text{Cl}_2$  조건 하에서 식각된 TiN 박막 표면의 RMS 값은 0.40 nm이며, 40%  $\text{Cl}_2$  조건 하에서 식각된 TiN 박막 표면의 RMS 값은 0.35 nm이다.  $\text{Cl}_2$  가스 농도가 증가함에 따라 TiN 박막 표면의 RMS 값은 줄어든다. 이것은 Ar 이온에 의해 스퍼터링된 TiN 박막이 증가한 Cl 라디칼과 반응하여 휘발성이 강한  $\text{TiCl}_4$  (끓는점: 136.5 °C)를 형성하며 쉽게 휘발되므로 식각 전 TiN 박막 표면의 거칠기보다 감소한 RMS 값을 갖고 더 매끄러워진 TiN 박막

Figure 2에서 가장 좋은 식각 프로파일을 가졌던 조건인 20%  $\text{Cl}_2$ /20%  $\text{C}_2\text{F}_6$  조건 하에서 coil rf power와 기판에 가해지는 dc bias voltage를 변화시켜 식각 속도와 식각 프로파일을 관찰하였다. Figure 3의 (a)는 식각 변수에 따른 식각 속도이다. 동일한 dc bias voltage에서 coil rf power가 증가할수록 식각 속도가 증가하였다.

이것은 coil rf power가 표면을 스퍼터링하는 Ar 이온에 의해 스퍼터링된 물질이 Cl 라디칼과 반응하기가 용이하였고, 기판에 가해지는 dc bias voltage가 증가할수록 Ar 이온의 스퍼터링이 강해져서 기판에 재증착 물질이 효과적으로 제거되어 TiN 박막의 깨끗한 식각 프로파일을 얻을 수 있었다. 그러나 식각 경사는 뚜렷한 차이점을 발견할 수 없었다. Figure 4는 AFM을 이용하여 TiN 박막의 식각 전과 20%  $\text{Cl}_2$ , 40%  $\text{Cl}_2$ , 20%  $\text{C}_2\text{F}_6$  그리고 40%  $\text{C}_2\text{F}_6$  조건 하에서 식각한 표면 형상의 거칠기를 측정

표면을 형성하게 된다. 그리고  $C_2F_6$  가스 농도 변화에 따라 식각된 TiN 박막 표면의 RMS 값은 20%  $C_2F_6$  조건 하에서 0.81 nm, 40%  $C_2F_6$  조건 하에서 0.97 nm로 증가한다. Ar 이온에 의해 스퍼터링된 TiN 박막은  $C_2F_6$  가스와 반응하여  $TiF_4$ 를 형성한다.  $TiF_4$ 는 끓는점이 284 °C로서  $TiCl_4$ 에 비해 높으며 휘발성이 낮다. 그러므로  $Cl_2$  조건 하에서 식각한 TiN 박막 표면의 RMS 값보다는 높은 값을 가지며  $C_2F_6$  가스의 농도가 증가할수록 끓는점이 높은  $TiF_4$ 가 증가하여 휘발되지 않는  $TiF_4$ 가 TiN 박막 표면에 남아 재증착이 생기고 거칠기 또한 증가한다.

### 결론

유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각으로 TiN 박막의 식각 특성을 연구하였다.  $Cl_2$ ,  $C_2F_6$  그리고 Ar 식각 가스를 이용한 TiN 박막의 식각에서  $Cl_2$ ,  $C_2F_6$  그리고  $Cl_2/C_2F_6$  혼합 가스의 농도가 증가할수록 TiN 박막의 식각 속도가 증가하였다. 또한  $Cl_2$  가스의 농도가 증가할수록 낮은 식각 경사를 보였고,  $C_2F_6$  가스의 농도가 증가할수록 식각 경사가 개선되었으나 재증착이 생성되었다. 각 가스의 이러한 점들을 보완하기 위하여  $Cl_2/C_2F_6$  혼합 가스를 식각 가스로 선택하였고 그 결과 20%  $Cl_2/20\%$   $C_2F_6$  혼합 가스의 농도에서 가장 좋은 식각 프로파일이 나타났다. 20%  $Cl_2/20\%$   $C_2F_6$  조건 하에서 식각 변수인 coil rf power와 dc bias voltage를 변화시켜 식각 속도와 식각 프로파일을 관찰한 결과, 높은 coil rf power와 높은 dc bias voltage에서 빠른 식각 속도와 깨끗한 식각 프로파일이 관찰되었다. 그리고 식각 전, 20%  $Cl_2$ , 40%  $Cl_2$ , 20%  $C_2F_6$  그리고 40%  $C_2F_6$  조건 하에서 식각한 TiN 박막 표면의 거칠기를 AFM으로 측정된 결과, 식각 전 TiN 박막 표면의 RMS 값이 가장 높았다. 그리고 식각 후 TiN 박막 표면의 RMS 값은 식각 전 TiN 박막 표면의 RMS 값보다 낮은 값을 나타내었고  $Cl_2$  가스 농도가 증가할수록 RMS 값은 감소하고,  $C_2F_6$  가스 농도가 증가할수록 RMS 값은 증가하였다.

### 참고문헌

1. Fracassi, F., d'Agostino, R., Lamendola, R. and Mangieri, I., "Dry Etching of Titanium Nitride Thin Films in  $CF_4-O_2$  Plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**(2), 335-342(1995).
2. Chiu, H. K., Lin, T. L., Hu, Y., Leou, K. C., Lin, H. C., Tsai, M. S. and Haung, T. Y., "Characterization of Titanium Nitride Etch Rate and Selectivity to Silicon Dioxide in a  $Cl_2$  Helicon-Wave Plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**(2), 455-459(2000).
3. Chung, C. W., Kim, H. I. and Song, Y. S., "High-Density Plasma Etching of Iridium Thin Films on a  $Cl_2/O_2/Ar$  Plasma", *J. Electrochem. Soc.*, **150**(5), G297-G299(2003).
4. Totonani, J., Iwamoto, T., Sato, F., Hattori, K., Ohmi, S. and Iwai, H., "Dry Etching Characteristics of TiN Film Using  $Ar/CHF_3$ ,  $Ar/Cl_2$ , and  $Ar/BCl_3$  Gas Chemistries in an Inductively Coupled Plasma", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**(5), 2163-2168(2003).