

Cl₂/Ar 플라즈마를 이용한 Al₂O₃ 박막의 식각

Dry Etching of Al₂O₃ Thin Film by Cl₂/Ar Plasma

양 설¹, 엄두승¹, 김관하¹, 송상헌¹, 김창일^{1,a}

(Xue-Yang¹, Doo-Seung Um¹, Gwan-Ha Kim¹, Sang-Hun Song¹, and Chang-Il Kim^{1,a})

Abstract

In this study, adaptively coupled plasma (ACP) source was used for dry etching of Al₂O₃ thin film. During the etching process, the wafer surface temperature is an important parameter to influence the etching characteristics. Therefore, the experiments were carried out in ACP to measure the etch rate, the selectivities of Al₂O₃ thin film to mask materials and the etch profile as functions of Cl₂/Ar gas ratio and substrate temperature. The highest etch rate of Al₂O₃ was 65.4 nm/min at 75% of Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio. The etched profile was characterized using field effect scanning electron microscopy (FE-SEM). The chemical states of Al₂O₃ thin film surfaces were investigated with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Key Words : Dry etching, ACP, Al₂O₃, Cl₂/Ar, Temperature

1. 서론

MOS 소자의 크기가 작아짐에 따라 게이트 산화막의 두께도 계속적으로 감소하여왔다[1]. 그러나 게이트 산화막의 두께 감소가 게이트 누설전류를 증가시키는 문제가 대두되고 있다. 이에 따라 게이트 산화막의 두께 감소는 제한될 것이다[2]. W. F. A. Besling의 논문[3]에 따르면, 게이트 산화막이 1 nm 이하가 되면, 허용치 이상의 높은 누설전류(>1-10 A/cm²)를 발생시킨다고 한다. MOS 소자의 크기를 계속해서 줄여나가기 위해서 게이트 산화막(SiO₂)을 대체할 수 있는 새로운 게이트 재료의 필요가 있다. 유전율이 게이트 산화막(SiO₂)보다 큰 high-k 물질은 높은 유전상수(k>3.9)를 갖기 때문에 게이트 절연층으로 사용할 경우 게이트 누설전류가 SiO₂ 보다 감소하게 된다[3]. 다양한 high-k 물질 중에서 aluminum-oxide (Al₂O₃)는 높은 유전상수(8.7~10), 넓은 밴드갭(8.8 eV) 및 큰

전위 장벽 (~2 eV)을 갖기 때문에 MOS 소자의 게이트 절연층으로 주목받고 있다[4]. 그러나 Al₂O₃ 재료의 물리적·화학적 안정성은 폴리싱이나 식각과 같은 공정에 문제점이 제기되고 있다[5]. 특히 식각 공정에서는 낮은 식각 속도와 낮은 선택비 그리고 비 휘발성 식각 부산물에 의한 박막 표면 및 측벽의 오염이 문제점으로 존재한다.

본 연구에서는 Cl₂와 Ar의 혼합 가스를 이용하여 Al₂O₃ 박막의 식각을 수행하였다. 가스 혼합비에 따른 식각 속도와 마스크 물질과의 식각 선택비를 조사하였고, 기판 온도의 변화에 따른 식각 특성을 알아보았다. 식각 후, 시료의 표면 조성 및 화학적 결합상태는 X-선 광전자 분광기 (XPS) 분석으로 알아보았고, 식각 전·후 측벽은 FE-SEM (field effect scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

1. 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석1동 221)

a. Corresponding Author : cikum@cau.ac.kr

접수일자 : 2009. 8. 12

1차 심사 : 2009. 11. 10

심사완료 : 2009. 11. 18

2. 실험

본 실험에서 사용한 Al₂O₃ 박막은 원자층 증착 (ALD) 방법으로 증착되었다[6]. 실험에 사용된 장비는 CCP (capacitively coupled plasma) 소스의

장점인 공정 재현성과 PR (photoresist) 마스크와
의 높은 식각 선택비와 ICP (inductively coupled
plasma)[7] 소스의 장점인 높은 플라즈마 밀도와
저전력의 특성을 갖는 ACP (adaptively coupled
plasma) 시스템을 사용하여 식각하였다[8].

본 실험은 Cl₂와 Ar가스의 혼합비와 기판 온도의
변수가 Al₂O₃박막의 식각에 미치는 영향을 알
아보기 위하여 수행하였다. 기본 공정 조건은 10
mTorr의 공정 압력, 400 W의 소스 전력, 100 W
의 바이어스 전력 그리고 45°C의 기판 온도였다.
식각된 Al₂O₃ 박막의 식각 속도는 a-step surface
profiler (a-step 500, KLA Tencor)를 이용하여 측
정하였고, 식각 후 시료의 표면 조성 및 화학적 결
합 상태에 대한 분석은 XPS (SIGMA PROBE,
Thermo VG Scientific)를 이용하였다. 식각된 박
막의 수직 프로파일은 FE-SEM (Sirion 400, FEI)
를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cl₂와 Ar 가스의 혼합비에 따른 Al₂O₃
박막의 식각 속도와 Al₂O₃ 박막과 Si, SiO₂, Si₃N₄
와의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 그림 1과 같이
Cl₂ 가스의 비율을 75%까지 증가시키기에 따라
Al₂O₃ 박막의 식각 속도는 증가하는 경향을 나타
내었고, 100% Cl₂ 가스 조건에서는 식각 속도가
감소하였다. 75%의 Cl₂ 가스 혼합비에서 최고의
식각 속도를 보였고, 이때의 식각 속도는 65.4
nm/min 이었다. Cl 계열의 가스를 이용한 식각 공
정시, Al₂O₃ 박막 표면에서는 휘발성이 높은
AlCl₃(melting point: 192.6°C)와 같은 식각 부산물
들이 형성 될 수 있다. 높은 휘발성으로 인해 식각
부산물들이 시료 표면에서 탈착이 용이하나 금속-
산소-염소 결합과 같은 경우는 낮은 휘발성을 보
여 Ar 이온의 스퍼터링 효과의 도움으로 인해 식
각 반응종의 시료 표면으로부터 탈착하여 식각 속
도의 증가를 가져오는 것이라 사료된다. 이온 도움
된 화학 반응의 작용에 보다 Al₂O₃ 박막에 물리적
인 스퍼터링의 효과가 낮다고 사료된다. Cl₂를
75% 까지 증가시키므로써 식각 속도가 증가하는
이유는 물리적인 스퍼터링에 이온 반응 부산물의
이온 stimulated 증착으로 인해 화학 반응속도를
가속화 시킨다는 것이다[9].

Al₂O₃ 박막과 마스크 물질들 간의 식각 선택비
는 Cl₂ 가스의 함량비가 증가할수록 감소하는 경향
을 보인다. 이것은 Si, SiO₂, Si₃N₄ 박막의 경우 Cl₂

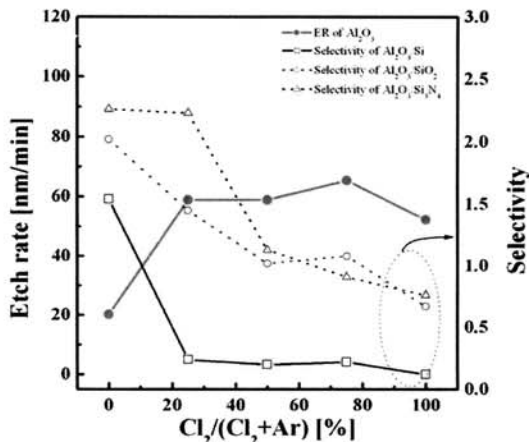


그림 1. Cl₂와 Ar 가스 혼합비에 따른 Al₂O₃ 박막
의 식각 속도와 Si, SiO₂, Si₃N₄와의 식각
선택비.

Fig. 1. The etch rate and selectivity of Al₂O₃
thin films over Si, SiO₂ and Si₃N₄ films
as a function of Cl₂/Ar gas mixing ratio.

가스에 의한 화학적 식각이 Al₂O₃ 박막보다 우세
하여 Cl₂ 가스의 함량비가 증가할수록 Al₂O₃ 박막
의 식각 속도 보다 마스크 물질들의 식각 속도의
상승폭이 크기 때문이라고 판단된다.

그림 2는 Cl₂(75%)/Ar(25%)의 가스 혼합비, 10
mTorr의 공정압력, 400 W의 소스 전력 그리고
100 W의 바이어스 전력에서 기판온도의 변화에
따른 Al₂O₃ 박막의 식각 속도 및 Al₂O₃ 박막과 Si,
SiO₂, Si₃N₄와의 식각 선택비를 나타낸다. 기판 온
도가 10°C부터 80°C까지 상승함에 따라 Al₂O₃ 박
막의 식각 속도는 59.1 nm/min에서 90.2 nm/min
까지 증가하였다. Kim et al[10] 과 Yun et al.[7]
의 논문에서 Al₂O₃ 박막과 Cl₂ 플라즈마 사이에 화
학반응이 있으며, Al_xCl_y를 생성한다고 설명하였
다. 기판의 온도가 상승하는 동시에 반응하는 염소
의 라디칼하고 이온밀도 때문에 Al₂O₃박막의 식각
속도가 상승하게 된 것으로 예상하였다. 그림 2에
서와 같이 Si, SiO₂, Si₃N₄와의 식각 선택비는 큰
변화가 없었다. 이것은 세 물질 모두가 물리적인
식각 보다 플라즈마 내의 라디칼에 의한 화학적인
식각이 우세하기 때문에 식각 속도에 영향을 미치
지만, 기판온도의 증가에 따라 마스크 물질의 식각
속도뿐만 아니라 Al₂O₃ 박막의 식각 속도도 증가
하기 때문에 식각 선택비는 큰 변화가 없었다고
사료된다.

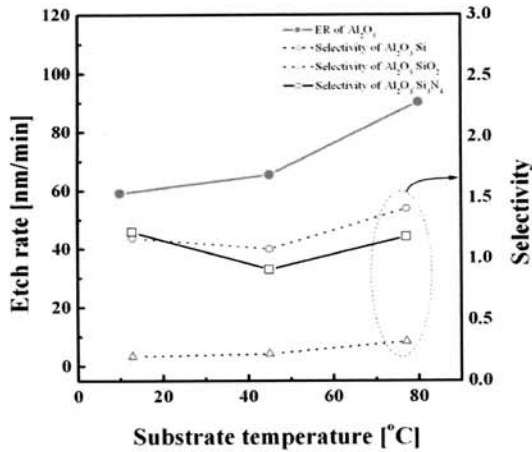


그림 2. 기판온도에 따른 Al₂O₃박막의 식각속도와 Si, SiO₂, Si₃N₄와의 식각 선택비.

Fig. 2. The etch rate and selectivity of Al₂O₃ thin films over Si, SiO₂ and Si₃N₄ films as a function of substrate temperature.

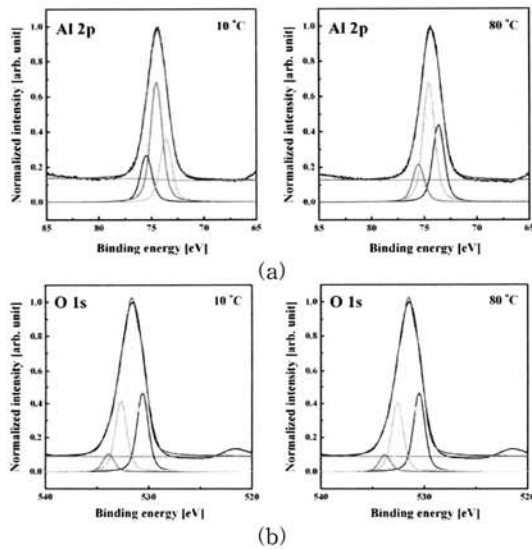


그림 3. 온도에 따라 식각된 Al₂O₃ 박막표면의 O 1s과 Al 2p의 XPS 스펙트럼.

Fig. 3. Xps spectra with peak deconvolution results of the etched Al₂O₃ thin films as a function of substrate temperature.

그림 3(a)~(b)는 기판 온도에 따라 식각된 Al₂O₃ 박막의 XPS 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 10°C와 80°C의 온도에서 Al 2p의

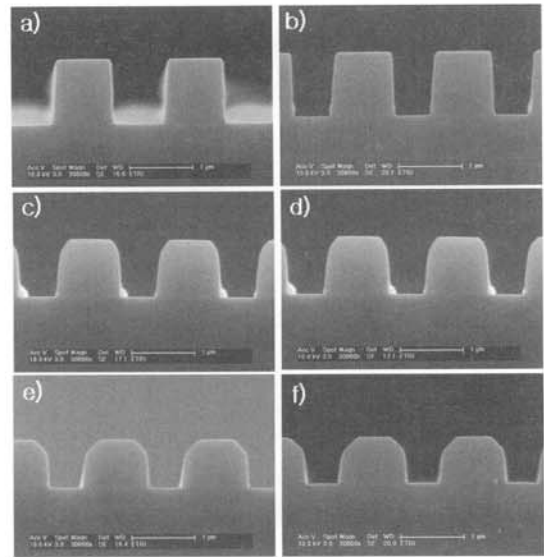


그림 4. Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따라 식각된 Al₂O₃ 박막표면의 SEM 사진, a) As-dep. b) Cl₂/Ar=0/100 c)Cl₂/Ar=25/75 d) Cl₂/Ar=50/50 e) Cl₂/Ar=75/25 f) Cl₂/Ar=100/0.

Fig. 4. Corss-sectional SEM image of etched Al₂O₃ thin films as a function of Cl₂/Ar gas mixing ratio. a) As-dep. b) Cl₂/Ar=0/100 c)Cl₂/Ar=25/75 d) Cl₂/Ar=50/50 e) Cl₂/Ar=75/25 f) Cl₂/Ar=100/0.

피크를 나타낸다. 75.6 eV 결합에너지에서 나타난 광전자 피크는 Al₂O₃의 Al 2p_{3/2} 피크 이고, 그림 3(b)에서 10°C와 80°C의 피크는 O 1s 피크를 나타낸다. Al₂O₃ 에서 포함하는 O 1s 광전자 피크의 결합에너지는 513.3 eV ~ 523.7 eV 사이에 있다. 그림 3에서 확인 할 수 있듯이 Al, O 피크의 변화는 거의 없었다. Al₂O₃와 Cl 라디칼 사이에 반응이 있는 것으로 예상되나 식각 된 Al₂O₃ 박막에서는 Cl 피크가 발견되지 않았다. 이것은 높은 휘발성 물질인 AlCl₃와 Al₂Cl₆이 식각 부산물로 생성되어, 식각 후 Al₂O₃ 박막의 표면에서 쉽게 휘발되기 때문으로 사료된다[9].

그림 4는 Al₂O₃ 박막의 Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따른 식각 형상을 관찰하기 위하여 400 W의 소스 전력, 100 W의 바이어스 전력, 10 mTorr의 공정 압력 조건으로 90초간 식각 실험을 수행한 SEM 사진들이다. PR의 상부 모서리 부근에서의 식각 속도가 상부 중앙부 보다 빠르기 때문에 PR은 식

각 후 기울기를 가지게 되었다. 그러나 순수 Ar 조건으로 식각 한 경우 Al_2O_3 박막은 거의 식각 되지 않는 것이 관측 되었다. 측벽기울기와 'foot' 현상이 없는 Al_2O_3 박막의 프로파일을 얻기 위하여 화학반응과 물리적인 이온 충격이 필요하다. 본 실험에서는 측벽이 깨끗한 프로파일을 Cl_2 75% / Ar 25% 가스 혼합비에서 얻었다.

4. 결론

본 논문에서는 고밀도 플라즈마 시스템에서의 Al_2O_3 박막의 식각 특성을 관찰하였다. 이론적으로는 광경화성 수지 형상은 Cl_2 와 Ar 가스의 혼합비를 조절해서 달성할 수 있다. 본 실험에서 가장 좋은 프로파일은 Cl_2 75% / Ar 25% 조건에서 얻었고, 이때 식각 속도는 65.4 nm/min로 가장 빨랐다. Cl_2 가스가 증가하면서 Al_2O_3 박막과 Si, SiO_2 , Si_3N_4 와의 선택비는 감소하였다. 표면 온도가 표면에서의 있는 종류의 반응 가능성, 식각 부산물의 기체 압력 하고 반응 물질의 재증착에 영향을 미친다. 기관의 온도가 증가하면 박막 표면에서 화학반응이 활발해 진다는 것을 예상 할 수 있다. Si, SiO_2 , Si_3N_4 와 Al_2O_3 박막과의 선택비는 거의 변함 없는 것으로 나타났다.

참고 문헌

[1] Y. H. Kim and J. C. Lee, "Reliability characteristics of high-k dielectrics", *Microelectron Reliability*, Vol. 44, No. 2, p. 183, 2004.

[2] E. Gusev, V. Narayanan, and M. M. Frank, "Advanced high-k dielectric stacks with polySi and metalgates: Recent progress and current challenges", *IBM J. Res. Dev.*, Vol. 50, No. 4, p. 387, 2006.

[3] W. F. A. Besling, E. Young, T. Conard, C. Zhao, R. Carter, W. Vandervorst, M. Caymax,

S. De Gendt, M. Heyns, J. Maes, M. Tuominen, and S. Haukka, "Characteristic of ALCVD Al_2O_3 - ZrO_2 nanolaminates, link between electrical and structural properties", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 303, No. 1, p. 123, 2002.

[4] T. W. Hickmott, "Voltage-dependent dielectric breakdown and voltage-controlled negative resistance in anodized Al- Al_2O_3 -Au diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, No. 5, p. 2805, 2000.

[5] Y. J. Sung, H. S. Kim, Y. H. Lee, J. W. Lee, S. H. Chae, Y. J. Park, and G. Y. Yeom, "High rate etching of sapphire wafer using $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ inductively coupled plasma", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 82, No. 1, p. 50, 2001.

[6] S. M. Koo, D. P. Kim, K. T. Kim, and C. I. Kim, "The etching properties of Al_2O_3 thin film in $\text{N}_2/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ and $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ gas chemistry", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 118, No. 1, p. 201, 2005.

[7] S. J. Yun, A. Efremov, M. Kim, D. W. Kim, J. W. Lim, Y. H. Kim, C. H. Chung, D. J. Park, and K. H. Kwon, "Etch characteristics of Al_2O_3 thin films in inductively coupled BCl_3/Ar plasma", *Vacuum*, Vol. 82, No. 11, p. 1198, 2008.

[8] W. Y. Chung, S. R. Oh, J. H. You, K. T. Lim, Y. K. Oh, and N. H. Kim, "Application of adaptively coupled plasma (ACP) source for dry etching", *The 13th Korean Conference on Semiconductors*, p. 909, 2006.

[9] G. H. Kim, "A study on the etching mechanism of high-k dielectric thin films in high density plasma", *Doctoral Thesis*, Chung-Ang University, 2007.

[10] D. P. Kim, J. W. Yeo, and C. I. Kim, "Etching properties of Al_2O_3 films in inductively coupled plasma", *Thin Solid Film*, Vol. 459, No. 1, p. 126, 2004.