

## O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마를 이용한 HfAlO<sub>3</sub> 박막의 식각특성 연구

하태경<sup>1</sup>, 우종창<sup>1</sup>, 김창일<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 중앙대학교 전자전기공학부

### The Study of the Etch Characteristics of the HfAlO<sub>3</sub> Thin Film in O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar Plasma

Tae-Kyung Ha<sup>1</sup>, Jong-Chang Woo<sup>1</sup>, and Chang-Il Kim<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received July 12, 2010; Revised November 4, 2010; Accepted November 5, 2010)

**Abstract:** In this study, HfAlO<sub>3</sub> thin films using gate insulator of MOSFET were etched in inductively coupled plasma. The etch characteristics of the HfAlO<sub>3</sub> thin films has been investigated by varying O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar gas mixing ratio, a RF power, a DC bias voltage and a process pressure. As the O<sub>2</sub> concentration increases further, HfAlO<sub>3</sub> was redeposited. As increasing RF power and DC bias voltage, etch rates of the HfAlO<sub>3</sub> thin films increased. Whereas, as decreasing of the process pressure, etch rates of the HfAlO<sub>3</sub> thin films increased. The chemical reaction on the surface of the etched the HfAlO<sub>3</sub> thin films was investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). These peaks moved a binding energy. This chemical shift indicates that there are chemical reactions between the HfAlO<sub>3</sub> thin films and radicals and the resulting etch by-products remain on the surface.

**Keywords:** Etch, High-k, ICP

#### 1. 서 론

최근 MOSFET의 채널 길이가 30 nm 이하로 줄어들고 있다. 소자의 크기가 줄어들면 더 높은 집적도, 더 빠른 동작속도 그리고 더 낮은 전력 소모를 갖는 이점이 있지만, 얇아진 게이트 절연층에서 문제점이 발생한다. 기존 게이트 절연체로 사용되어 지고 있는 SiO<sub>2</sub> 물질의 두께가 1.2 nm 이하가 되면 누설전류, 도핑 물질의 확산 증가로 소자의 신뢰성이 감소하여 소자로서 동작하지 못 하게 된다 [1]. 이를 해결하기 위해 높은 유전율을 갖는 고유전체(High-K) 물질을 게이트 절연체로 대체하려는 연구가 진행되고 있다. 고유전체 물질로는 HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등이 있다. 그 중 HfO<sub>2</sub> 물질은 유전상수는 높으나 밴드갭은 낮으며,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 물질은 밴드갭은 높으나 유전상수가 낮다. 또한, 열적으로 안정하지 않아 기존의 SiO<sub>2</sub>를 대체 하는데 적합 하지 않다. 하지만 HfO<sub>2</sub> 물질에 Al를 합금 하면 유전상수와 밴드 갭은 두 물질의 중간 정도의 값으로 갖고 열적으로 안정된 물질이 된다. HfAlO<sub>3</sub>는 유전상수 18, 결정화 온도 1000℃, 밴드 갭 6.5 eV, 그리고 높은 열적 안정성을 이점으로 갖는 물질로 SiO<sub>2</sub>를 대체할 물질로 적합하다 [2].

MOSFET 소자에 있어, 게이트 절연체는 mask/metal/gate insulator/substrate 구조에서 나노 크기로 패터닝을 하는데, 플라즈마를 이용한 건식식각이 이용되고 있다. 그 이유는, 건식식각이 습식식각에 비해 이방성 식각 특성이 좋아 측벽의 수직 프로파일이 좋고 기판위에 게이트 절연체를 선택적으로 제거하는데 용이하기 때문이다. 지금까지 식각 가스로는 할로젠

a. Corresponding Author; cikim@cau.ac.kr

족이 많이 이용되어 왔다. 할로겐족 가스 중 Cl 계열의 가스는 F 계열의 가스보다 수직 프로파일이나 선택비가 좋아 많은 연구에 사용되고 있다. 여기에  $O_2$  첨가는, 식각하는 중에 측벽을 보호하는 보호막을 형성하여 언더컷을 막아주고, 금속 게이트와 게이트 절연체 간의 선택비를 높여 주는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다 [3]. 그래서  $O_2$  첨가에 따른  $HfAlO_3$  박막의 식각특성 연구가 더욱 필요하다.

본 연구에서는  $BCl_3/Ar$  에  $O_2$  가스를 첨가한 유도결합 플라즈마(ICP : inductively coupled plasma)에서의  $HfAlO_3$  박막의 식각 특성을 알아보았고, RF 전력, 직류 바이어스 전압, 그리고 공정 압력에 변화에 따른 식각 특성을 알아보았다. 식각 전후  $HfAlO_3$  박막의 표면에서의 화학적 반응을 알아보기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)분석을 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용한 시료는  $HfAlO_3(50\text{ nm})/SiO_2(100\text{ nm})/Si$  substrate의 구조로 각각 ALD (atomic layer deposition)와 열증착을 이용하여 제작 하였다.  $HfAlO_3$  와 선택비를 확인하기 위해 마스크로는  $SiO_2$  와 PR(photoresist)을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 건식 식각 장치는 유도결합 플라즈마(ICP) 시스템을 이용하여 진행하였으며, 이 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 500W의 RF 전력, - 100 V의 직류 바이어스 전압, 2 Pa의 공정압력, 40℃의 기판 온도 그리고  $BCl_3(6\text{ sccm})/Ar(14\text{ sccm})$ 의 가스 비로 하였다.  $HfAlO_3$  박막의 식각은 각각의 공정 변수의 변화에 따라 진행 되었고, 식각 시간은 1분 으로 진행 되어 졌다. Depth profiler (alpha-step 500, KLA Tencor)를 이용하여 식각속도를 측정하였다. 표면의 화학적 구성 및 변화를 알아보기 위하여 XPS (VG scientific

**Table 1.** A list of Gibb's free energy of formation,  $\Delta G^\circ_f$  for the formation of etch by-products [4].

| $HfAlO_3$              |                             |                           |                             |
|------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Volatile etch products |                             | Nonvolatile etch products |                             |
| Reaction               | $\Delta G^\circ_f$ (kJ/mol) | Reaction                  | $\Delta G^\circ_f$ (kJ/mol) |
| $HfCl_2$ [g]           | - 326.546                   | $HfO_2(\alpha)$ [s]       | - 1088.280                  |
| $HfCl_3$ [g]           | - 636.760                   | $HfO_2(\beta)$ [s]        | - 796.350                   |
| $HfCl_4$ [g]           | - 850.774                   | $HfCl_4$ [s]              | - 901.169                   |
|                        |                             | $AlCl_3$ [s]              | - 628.8                     |

ESCALAB 250)분석을 진행하였다. 여기서 분석 시료는  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  크기로 진행하였으며, 식각 시간은 10초로 진행 되어졌다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 RF 전력 500 W, 직류 바이어스전압 - 100 V, 공정 압력 2 Pa, 기판온도 40℃에서 가스비  $BCl_3$  (6 sccm)/Ar (14 sccm) 에  $O_2$  가스를 첨가에 따른  $HfAlO_3$  박막의 식각속도와  $SiO_2$ , PR과의 선택비를 각각 나타낸 것이다.  $O_2$ 를 첨가 하지 않았을 때  $HfAlO_3$  박막의 식각속도는 74.62 nm/min 으로 가장 높았다.  $HfAlO_3$  와  $SiO_2$  의 선택비는  $O_2$ 를 3 sccm 첨가했을 때 1.5로 증가된 것을 알았다.  $O_2$  가 첨가됨에 따라 식각속도는 감소함을 보였고, 3 sccm 이상 첨가 되었을 때는 증착이 일어나는 것을 알았다. 표 1은  $HfAlO_3$  박막이 식각이 이루어질 때 예상되는 화학반응의 Gibb's free energy를 정리하여 보았다. 이 결과로 보아  $HfCl_4$ ,  $HfO_2$ ,  $AlCl_3$  형태의 식각 부산물들이 생성될 것으로 예상 되며 [5],  $HfO_2(\alpha)$ 는 매우 낮은 Gibb's free energy값을 갖는 비휘발성 부산물로, 첨가되는  $O_2$ 와 빠르게 반응 하여 생성될 것으로 예상된다. 즉,  $O_2$  첨가 될수록 표면에  $HfO_2$  가 표면에 잔류하여 식각속도가 감소하고, 증착이 이루어진다. 또한,  $O_2$  가스의 증가에 의해 반응로 내에 Ar 이온의 밀도 감소로 총 이온충돌 에너지가 감소하게 되어 화학반응으로 생성된 부산물들이 적절히 제거되지 못한 것으로 판단된다. 따라서, Gibb's free energy에서 예상했던 결과를 뒷받침 하게 되었다.

그림 2은  $O_2(3\text{ sccm})/BCl_3(6\text{ sccm})/Ar(14\text{ sccm})$ 의

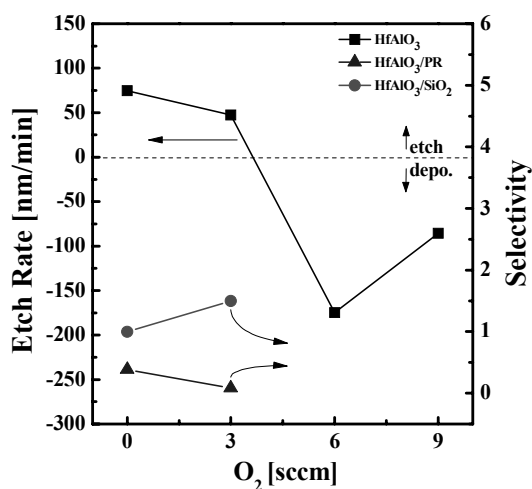


Fig. 1. Etch rate of HfAlO<sub>3</sub> thin films as function of adding O<sub>2</sub> to the BCl<sub>3</sub>(6 sccm)/Ar(14 sccm) and selectivity of the HfAlO<sub>3</sub> to SiO<sub>2</sub> and HfAlO<sub>3</sub> to PR.

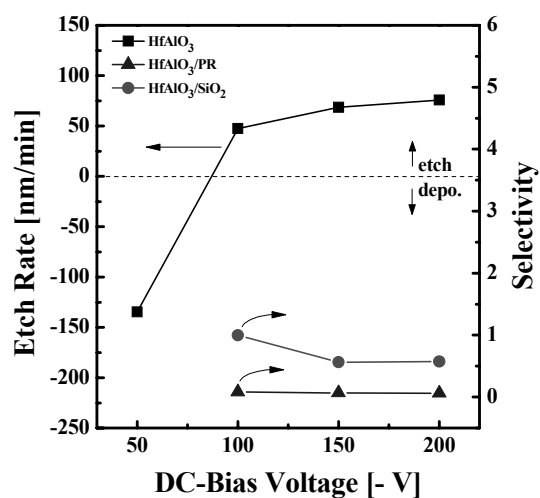


Fig. 3. Etch rate of HfAlO<sub>3</sub> thin films and selectivity of HfAlO<sub>3</sub> to SiO<sub>2</sub> and HfAlO<sub>3</sub> to PR as a function of the DC bias voltage.

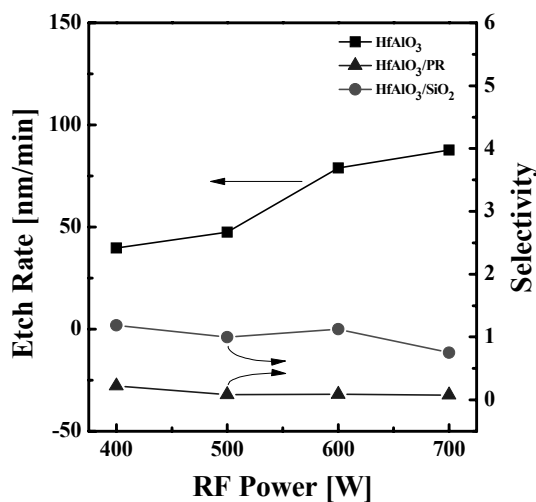


Fig. 2. Etch rate of HfAlO<sub>3</sub> thin films and selectivity of HfAlO<sub>3</sub> to SiO<sub>2</sub> and HfAlO<sub>3</sub> to PR as a function of the RF power.

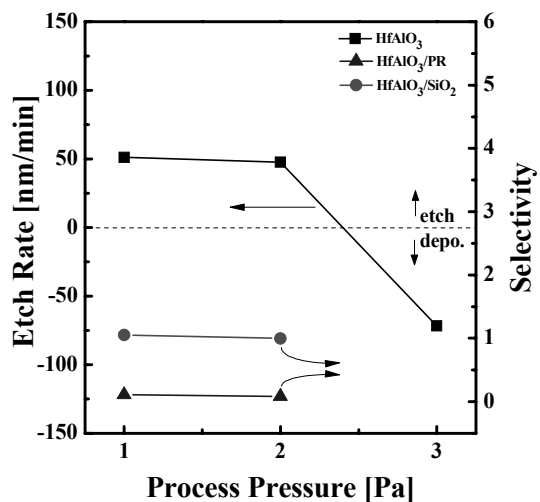


Fig. 4. Etch rate of HfAlO<sub>3</sub> thin films and selectivity of HfAlO<sub>3</sub> to SiO<sub>2</sub> and HfAlO<sub>3</sub> to PR as a function of the process pressure.

가스비, -100 V 의 직류 바이어스전압, 2 Pa의 공정 압력에서 RF 전력의 변화에 따른 HfAlO<sub>3</sub>의 식각속도와 SiO<sub>2</sub>, PR과의 선택비를 나타낸 것이다. RF 전력이 700 W일 때 HfAlO<sub>3</sub> 박막의 식각속도는 87.75 nm/min 으로 가장 높았고, RF 전력이 증가할수록 식각속도도 증가 하는 경향을 보였다. RF 전력에 의해 형성된 자기장이 반응로 내의 전자들을 가속시켜 플

라즈마를 생성하고, RF 전력이 증가 될수록 생성되는 플라즈마의 밀도는 증가하게 된다 [6]. 플라즈마 밀도가 증가한다는 것은 반응 할 수 있는 라디칼들의 밀도가 증가한다는 의미이다. 그러므로 RF 전력이 증가할수록 라디칼들의 밀도가 증가하여, 식각속도가 증가하는 것으로 사료된다.

그림 3는 O<sub>2</sub>(3 sccm)/BCl<sub>3</sub>(6 sccm)/Ar(14 sccm)의

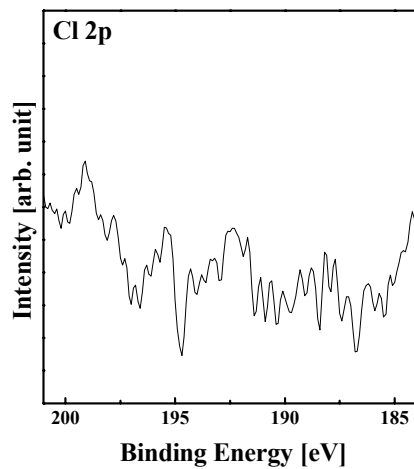


Fig. 5. XPS narrow scan spectra of Cl 2p peaks obtained from surface of the HfAlO<sub>3</sub> thin films after etching in O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar.

가스비, 500 W의 RF 전력, 2 Pa의 공정압력에서 직류 바이어스전압의 변화에 따른 HfAlO<sub>3</sub>의 식각속도와 SiO<sub>2</sub>, PR과의 선택비를 나타낸 것이다. 직류 바이어스전압이 -200 V일 때 HfAlO<sub>3</sub> 박막의 식각속도는 75.75 nm/min 으로 가장 높았고, 직류 바이어스전압이 증가할수록 식각속도도 증가하는 경향을 보였다. 음의 직류 바이어스전압이 인가됨에 따라서 플라즈마와 기판 간에 전위차가 나타나는데, 이 전위차가 이온들을 가속하게 하여 기판에 충돌함으로써 에너지를 전달하게 만든다 [7]. 인가되는 음의 전압이 커질수록 전위차도 커지게 되고, 더 큰 에너지로 이온들이 물리적 식각을 하게 만든다. 그러므로 -50 V 일 때에는 이온의 물리적 식각이 부족하여 표면에 생성되는 부산물들을 적절히 제거하지 못하여 증착이 이루어지고, 직류 바이어스전압이 증가함에 따라 이온충돌 에너지가 증가하여 식각속도가 증가한 것으로 사료된다.

그림 4는 O<sub>2</sub>(3 sccm)/BCl<sub>3</sub>(6 sccm)/Ar(14 sccm)의 가스비, 500 W의 RF 전력, -100 V의 직류 바이어스전압에서 공정압력의 변화에 따른 HfAlO<sub>3</sub>의 식각속도와 SiO<sub>2</sub>, PR과의 선택비를 나타낸 것이다. 공정압력이 1 Pa에서 HfAlO<sub>3</sub> 박막의 식각속도는 51.15 nm/min 으로 가장 높았고, 공정압력이 증가할수록 식각속도가 감소하는 경향을 보였다. 공정압력의 변화는 플라즈마 내부에서 입자간 충돌에 의한 평균자유행로에 영향을 미치며, 이 공정압력이 증가하면 반응로 내의 입자들의 밀도가 증가하여 평균자유행로가

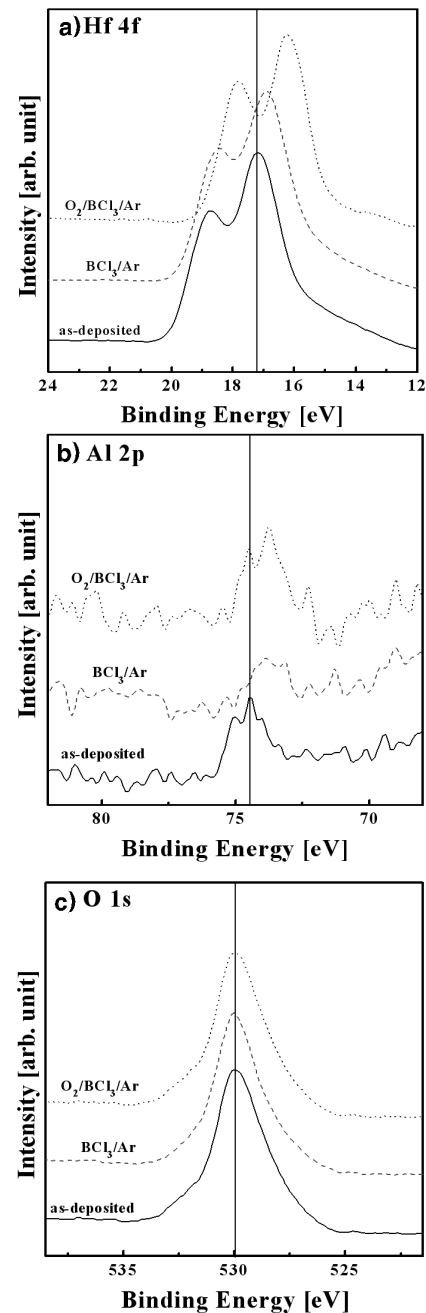


Fig. 6. XPS narrow scan spectra of (a) Hf 4f, (b) Al 2p, (c) O 1s peaks obtained from surface of the HfAlO<sub>3</sub> thin films after etching in BCl<sub>3</sub>/Ar and O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar.

짧아지게 된다 [8]. 즉, 기판까지 도달하기 전에 입자들의 잦은 충돌로 운동에너지를 잃어 기판에 전달되는 이온충돌 에너지가 감소한다. 그러므로 공정압력이 증가 할수록 식각속도는 감소하게 되고, 공정압력

3 Pa에서는 효과적으로 표면의 부산물이 제거 되지 않아 증착이 이루어진 것으로 사료된다.

HfAlO<sub>3</sub> 박막 표면에서 라디칼과의 반응에 따른 식각 특성을 이해하기 위해서 XPS narrow scan 분석을 수행하였다. 그림 5는 O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마에서 식각 후 Cl 2p 피크를 나타낸 것이다. 198.5 eV에서 2p<sub>3/2</sub> 피크가 보여야 하지만 표면에 소량으로 남아있어 노이즈와 구별이 안되는 것으로 판단된다.

그림 6 (a-c)는 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비에 따라 식각한 HfAlO<sub>3</sub> 박막 표면에서 XPS의 Hf 4f, Al 2p 와 O 1s의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar의 가스 혼합비를 변화 시키는 동안 다른 식각 공정 변수는 500 W의 RF 전력, -100 V의 직류 바이어스 전압, 2 Pa의 공정 압력으로 고정하였다. 그림 6 (a)에서 보는 바와 같이 O<sub>2</sub>가 첨가된 플라즈마 상태에서 식각한 표면에 대해서만 Hf 4f (4f<sub>7/2</sub> 17.2 eV) 피크가 낮은 에너지 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 Cl 라디칼의 높은 유속으로 인하여 HfAlO<sub>3</sub> 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, Cl 가스의 농도를 증가시킬수록 반응 생성물에 의해서 식각된 표면의 식각 부산물이 증가 된다는 것이다. 그림 6 (b)는 HfAlO<sub>3</sub> 박막의 식각 전후의 Al 2p 스펙트럼이다. Al 2p 피크가 낮은 에너지 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 밀도가 BCl<sub>3</sub>/Ar에서 식각 후에는 줄어들었으나 O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar에서 식각 후에는 늘어난 것을 볼 수 있다. 이 결과로 O<sub>2</sub>가스를 첨가 했을 때 표면에 AlCl<sub>3</sub>과 같은 식각부산물이 잔류할 것으로 판단된다. 그림 6 (c)는 HfAlO<sub>3</sub> 박막의 식각 전후의 O 1s 스펙트럼이다. O 1s 스펙트럼에서 530 eV에서 크게 변화가 없는 것을 볼 수가 있다. 이것은 첫째 O-Cl 결합에 관련된 것으로 판단할 수 있다. 이것은 Ar<sup>+</sup> 이온의 충격으로 인해 HfAlO<sub>3</sub> 격자구조에서 더 많은 자유 산소가 생성되기 때문으로 판단된다. 그러나 O<sub>2</sub> 가스가 첨가함으로 인해 B와 Cl 라디칼과의 화학적인 반응으로 인해 더 빠르게 깊게 결합하여 표면에 O-Cl의 결합으로 표면에 남아 있는 O의 결합은 없는 것으로 판단된다. 이는 HfCl<sub>x</sub>와 AlCl<sub>x</sub>의 결합이 O에 결합 보다 빠르게 결합하는 것으로 판단된다. 따라서 피크의 결합 에너지의 변화가 없는 것으로 판단되어 O로 인한 식각 부산물은 표면에 잔류하지 않는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마를 이용하여 HfAlO<sub>3</sub> 박막을 유도결합플라즈마 시스템에서 식각 특성 연구를 수행하였고, SiO<sub>2</sub>, PR과의 선택비를 관찰하였다. O<sub>2</sub> 가스가 첨가됨에 따라 식각속도는 74.62 nm/min에서 47.55 nm/min로 감소되었고, 6 sccm 이상 첨가됨에 따라 증착이 일어나는 사실을 알 수가 있다. RF 전력과, 직류 바이어스전압이 증가함에 따라 식각속도는 각각 39.82 nm/min에서 87.75 nm/min, 47.55 nm/min에서 75.75 nm/min로 증가되었고, 직류 바이어스전압 -50 V에서는 낮은 바이어스 전압에 의해서 증착이 일어나는 사실을 알 수가 있다. 또한, 공정압력이 증가함에 따라 식각속도는 51.15 nm/min에서 47.55 nm/min로 감소하고, 공정압력 3 Pa 일 때는 높은 에너지 충돌에 의해서 증착이 일어나는 사실을 알 수가 있다. 이러한 공정을 검증할 수 있는 사실은 표면에서 화학적인 반응을 볼 수 있는 XPS 분석을 통해 식각 후 표면에 식각부산물들이 잔류하고 있음을 확인하였으며, O<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 가스에서 HfAlO<sub>3</sub> 박막의 식각 중 표면의 생성되는 부산물을 제거하기 위해 물리적 스퍼터링 효과가 꼭 필요하다고 판단된다.

#### REFERENCES

- [1] G. D. Wilk, E. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [2] W. J. Zhu, T. Tamagawa, M. Gibson, T. Kurukawa, and T. P. Ma, *IEEE Electron Device Letters*. **23(11)**, 649 (2002).
- [3] T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka, and M. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L297 (2006).
- [4] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 85TH ed, (CRC press, 2004) p. 4-39.
- [5] W. S. Hwang, J. Chen, W. J. Yoo, and V. Bliznetsov, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23(4)**, 964 (2005).
- [6] J. Chen, K. M. Tan, N. Wu, W. J. Yoo, and D. S. Shan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21(4)**, 1210 (2003).
- [7] X. Yang, D. P. Kim, G. H. Kim, J. C. Woo, D. S. Um, and C. I. Kim, *Ferroelectrics* **384**, 39 (2009).
- [8] K. J. Park, K. H. Kim, W. M. Lee, H. Chae, I. S. Han, and H. D. Lee, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **10**, 35 (2009).