

BCl₃/Ar 유도 결합 플라즈마 시스템에서 이온 에너지 분포에 따른 HfO₂ 박막 식각

김관하, 김경태, 김종규, 우종창, 강찬민, 김창일
 중앙대학교 전자전기공학부

The etching of HfO₂ thin film as the ion energy distributions in the BCl₃/Ar inductively coupled plasma system

Gwan-Ha Kim, Kyoung-Tae Kim, Jong-Kyu Kim, Jong-Chang Woo, Chan Min Kang, and Chang-Il Kim
 School of electrical and electronics engineering, Chung-Ang University

Abstract - In this work, we investigated etching characteristics of HfO₂ thin film and Si using inductive coupled plasma (ICP) system. The ion energy distribution functions in an inductively coupled plasma was analyzed by quadrupole mass spectrometer with an electrostatic ion energy analyzer. The maximum etch rate of HfO₂ is 85.5 nm/min at a BCl₃/(BCl₃+Ar) of 20% and decreased with further addition of BCl₃ gas. From the QMS measurements, the most dominant positive ion energy distributions (IEDs) showed a maximum at 20 % of BCl₃. These tendency was very similar to the etch characteristics. This result agreed with the universal energy dependency of ion enhanced chemical etching yields. And the maximum selectivity of HfO₂ over Si is 3.05 at a O₂ addition of 2 sccm into the BCl₃/(BCl₃+Ar) of 20% plasma.

1. 서 론

Si/SiO₂ 재료가 도입된 1957년 이후로 SiO₂는 MOS (Metal Oxide Semiconductor) 트랜지스터의 기본적인 게이트 유전체로서 사용되어져 왔다. 초창기 MOS 소자에서 기초적인 소자 구조와 재료는 트랜지스터의 크기가 감소되어도 변화하지 않았다. 초고밀도 집적회로의 분야에서 MOS 트랜지스터의 크기는 연속적으로 감소되었고 CMOS 회로의 밀도는 3년마다 2배로 증가하였다. 비례 축소의 법칙에 따라 게이트 산화막의 두께를 줄여 주면, 게이트 전압에 의해 채널 포텐셜을 가능하게 하며, 구동 전류의 증가로 인하여 단채널 효과(Short-Channel-Effect)를 줄여주어 게이트 길이의 축소를 가능하게 하며, 구동 전류의 증가로 인하여 집적회로의 속도를 개선할 수 있는 장점이 있다 [1]. 그러나 게이트의 길이가 100nm 이하인 경우 산화막의 두께도 1.5nm 이하로 축소됨으로 인해 소자의 문턱전압 변화, 게이트 산화막의 터널링에 의한 허용치 이상의 누설전류 발생 등 여러 가지의 물리적 한계에 직면하게 되어 트랜지스터 개발은 불가능하다. SiO₂를 이용하여 차세대 100nm 소자에 필요한 2nm 이하로 산화막의 두께를 축소할 경우 산화막의 두께가 얇아 직접 터널링(Direct tunneling)에 의한 허용치 이상의 과도한 꺼진 상태 누설 전류가 발생하고, 얇은 산화막을 통하여 도펀트가 침투되어 문턱전압이 변화하며, 자연 산화막, SiO_x 층 등의 영향으로 고품질의 산화막 형성이 어렵고, 허용 가능한 결합 밀도가 산화막이 얇을수록 급격히 감소하여 수율은 현저히 낮아지는 문제를 가진다 [2].

본 논문에서는 SiO₂를 대체할 수 있는 High-k 물질 중 HfO₂ 박막을 단원자 증착법으로 증착하여 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma)를 이용한 저손상 식각 특성에 대해서 연구하였다. 유도결합 플라즈마는 사중극자 질량분석기를 이용하여 분석하였으며 식각 후 시료의 표면은 XPS(X-ray spectrometry)를 이용하여 고찰하였다.

2. 실험

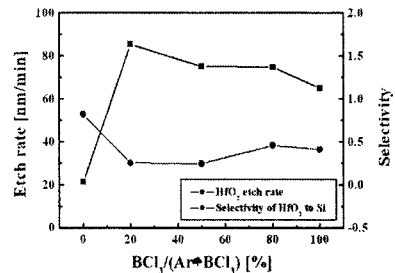
본 실험에서 ALD(Atomic Layer Deposition) 방법으로 증착된 HfO₂ 박막은 유도결합 플라즈마 시스템을 이용하여 식각하였다. 반응로는 알루미늄(Al) 제질로 되어 있으며 별개의 13.56 MHz 의 RF 전력을 유도 코일 전력과 직류 바이어스 전력으로 각각 사용하였다. 상부에 수냉 되는 3.5 회 of 나선형 구리 (Cu) 코일을 안테나로 사용하였고 코일과 반응로를 분리시키는 24 mm 두께의 석영창 (quartz window)과 기관과의 거리는 약 65 mm 이다. 진단 시 반응로 압력은 Edward E2M80 mechanical pump와 Alcatel ATP 900 HPC turbo-molecular pump를 이용하여 2 Pa으로 유지하였고, MFC (mass flow controller)를 이용하여 총 가스유량은 20 sccm으로 유지하였다. 식각물은 Tencor사의 α-step 500을 이용하여 측정되었다. 식각 후 라디칼과 박막의 화학적 표면 반응 분석을 위해 사용한 XPS는 VG 사의 multilab 2000기종이고 Al target을 사용하였으며 1486.6eV의 에너지를 가진 X-ray를 사용하였다.

이온의 질량 및 에너지 분석은 Hiden사의 EQP 510 사중극자 질량 분석기를 이용하였으며 에너지 분석을 위하여 직렬로 정전 이온 에너지 분석기(electrostatic ion-energy analyzer: ESA)와 이차전자 증배기(secondary electron multiplier: SEM)로 구성되어 있다. 사중극자 질량 분석기는 독립된 mechanical pump 및 turbo molecular pump가 장착되어 차등배기 되도록 하였으며 탐침은 반응로의 벽을 지나 하부 전극의 가장자리에 위치하게 하였고 오리피스(orifice)는 탐침의 중앙에 위치하며 크기는 250 μm이다. 하부 전극에 도달하는 절대적의 flux와 신호 세기의 관계는 SEM에 도달하는

이온의 충돌 비율과 신호의 세기에 의해서 결정되었다. EQP는 절대적인 flux를 측정하지 못하기 때문에 상대적인 신호의 세기로 나타났으며, 이는 중요 이온의 변화가 반도체 공정에 미치는 영향을 고려하기에는 적당하다.

3. 결과 및 고찰

HfO₂ 박막을 ICP 식각 장비를 이용하여 식각하였다. 그림 1은 BCl₃/(BCl₃+Ar) 가스의 혼합비에 따른 HfO₂ 박막의 식각률과 게이트 산화막의 하부 물질인 Si과의 선택비를 나타낸 것이다. 이때 식각 공정 변수는 20 sccm의 총 가스 유량, 600 W의 RF power, -150 V의 직류 바이어스 전압, 2 Pa의 공정 압력, 23 ℃의 기관 온도로 고정시켰다. BCl₃ 가스를 20% 첨가함에 따라 HfO₂ 박막의 식각률은 높아지는 반면 Si과의 선택비는 급격히 감소하였다. BCl₃ 가스를 20% 이상 첨가할 때 HfO₂ 박막의 식각률은 서서히 감소하였으며 Si과의 선택비는 점차적으로 증가하였다. BCl₃ (20%)/Ar (80%)의 조건에서 HfO₂ 박막의 식각률은 85.5 nm/min으로 가장 높았다. 이는 HfO₂ 박막을 식각하는데 있어서 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과와 라디칼 생성 등의 플라즈마 특성 변화를 야기하기 때문인 것으로 판단된다. BCl₃ 플라즈마에서 HfO₂ 박막의 식각 시 HfCl_x, B₂O₃ 등의 식각 부산물이 예상된다. HfCl₄ (녹는점: 432 ℃), B₂O₃ (녹는점: 450 ℃)등의 높은 휘발성으로 인해 Ar 이온에 의한 스퍼터링에 의하여 Hf-O 결합이 끊어질 경우 시료 표면에서의 식각 부산물의 탈착이 용이하여 BCl₃ (20%)/Ar (80%)의 조건에서 HfO₂ 박막의 식각률이 가장 높았을 것으로 생각된다.



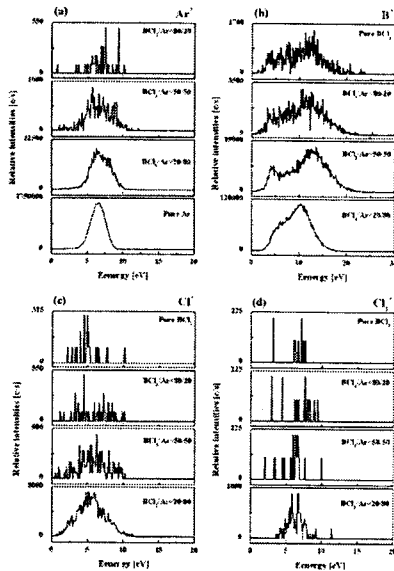
<그림 2> BCl₃/Ar 가스혼합비에 따른 HfO₂ 박막의 식각률 및 Si과의 선택비.

그림 2는 BCl₃/(BCl₃+Ar) 플라즈마에서 BCl₃ 가스 첨가에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온의 에너지 분포 변화를 나타낸다. 이때 공정 변수는 그림 1과 같다. 그림에서 보듯이 BCl₃ 가스를 첨가함에 따라 평균 에너지의 이동은 발생하지 않았으며 모든 이온들의 에너지 강도는 급격히 감소하였다. BCl₃ 가스 첨가에 따라 B, Cl, BCl, Cl₂ 등의 활성종의 플라즈마 방출 세기는 증가한다고 선행 연구들에서 보고하였으나 식각 특성에 관여되는 개별 활성 종들의 에너지 분포에서는 반대되는 경향을 보이고 있다. 이는 BCl₃ 가스 혼합비가 증가할 때 단순히 이온화를 또는 해리율만 증가하였을 뿐이며 각각의 활성종들의 에너지는 보다 더 적게 되어 그림 1과 같이 식각률에 영향을 미치는 것이라고 사료된다.

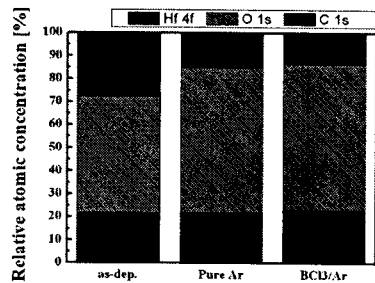
HfO₂ 박막의 Hf, O 물질들이 B, Cl 라디칼과 박막 표면에서 어떻게 반응하여 식각되는지를 연구하기 위하여 가스의 혼합비 변화에 따라 각각의 물질들에 대하여 XPS 분석을 통해서 각 원소에 대한 상대적 원소비를 고찰하였다. 또한, 각각의 물질들에 대하여 XPS narrow scan을 수행하였다.

그림 3은 식각 전의 HfO₂ 박막과 Ar 플라즈마에서 식각 된 HfO₂ 박막, BCl₃/(BCl₃+Ar) 플라즈마에서 식각 된 박막의 Hf, O의 상대적인 원소비를 나타낸 것이며, 그림 4는 Hf 4f와 Si 1s의 narrow scan spectra이다. 그림에서 보듯이 세 조건의 모든 시료에서 유사한 비율의 Hf과 Si이 나타났다. 다만 식각 전의 시료에서 C이 상대적으로 다량 검출되었는데 이는 식각 전의 시료가 대기중에 오래 노출되어 생긴 오염 때문이라고 생각된다. Narrow scan spectra에서는 라디칼과 시료와의 반응으로 이동 된 피크도 없었다. 이는 시료의 구성 성분인 Hf와 O가 플라즈마의 B와 Cl과 반응하여 시료 표면에 잔존하지 않고 시료 표면으로부터 탈착이 용이한 것을 의미한다. BCl₃가 20% 이상 첨가될 경우 Ar 비율의 감소하게 되어 스퍼터링에 의한 Hf-O 결합을 끊는 비율이 감소하여 라디칼과의 반응이 저하되기 때문에

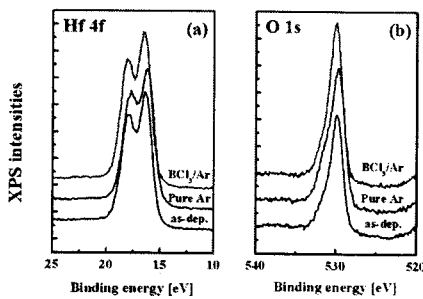
식각률의 감소가 나타난다. 이와 같은 결과에서, HfO₂ 박막의 효율적인 식각을 위하여서는 BCl₃와 같은 반응성 가스에 의한 화학적 식각과 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과의 도움이 있을때 가능하다. Ar 이온의 경우 스퍼터링에 의한 물리적인 식각에 주요한 인자이며 식각 프로파일의 제어 및 Ar 플라즈마에 의한 penning 이온화 등으로 안정된 플라즈마 공정을 위하여 중요한 역할을 한다.



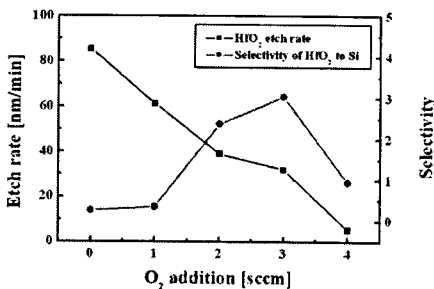
〈그림 2〉 BCl₃/Ar 가스혼합비에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온의 에너지 분포 변화.



〈그림 3〉 공정 조건에 따른 (a) Hf 4f, (b) O 1s 의 XPS scan 스펙트럼.

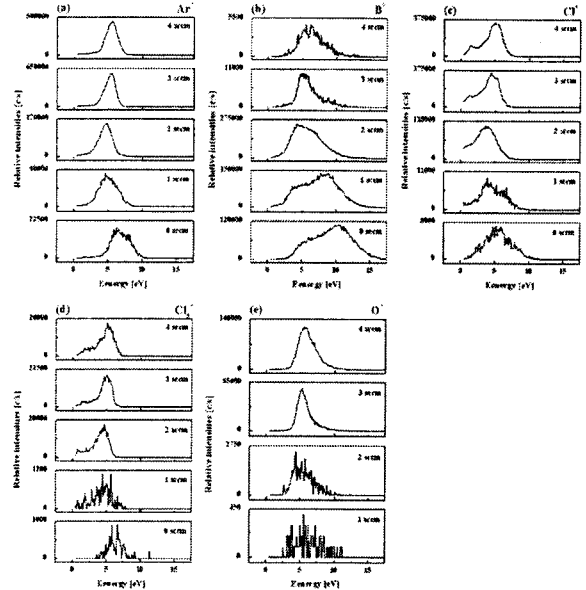


〈그림 4〉 공정 조건에 따른 (a) Hf 4f, (b) O 1s 의 XPS scan 스펙트럼.



〈그림 5〉 BCl₃/Ar 가스혼합비에 O₂ 첨가에 따른 HfO₂ 박막의 식각률 및 Si과의 선택비.

그림 5는 BCl₃/(BCl₃+Ar) 가스 혼합비 O₂ 가스 첨가에 따른 HfO₂ 박막의 식각률과 Si과의 선택비를 나타낸다. O₂ 가스를 첨가함에 따라 HfO₂ 박막과 Si 모두 식각률이 급격히 떨어지며 식각률 기울기에 따라 선택비는 증가하다 감소하는 경향을 보인다. O₂ 가스 첨가시 HfO₂ 박막의 경우 구성 성분인 O가 과잉 생성되어 B₂O₃ 형태의 식각 부산물 형성에 필요한 B 라디칼의 부족에 따라, Si의 경우 시료 표면에서 SiO₂ 형태의 산화막이 형성되어 식각률 저하가 야기되는 것으로 생각된다. 이와 같은 식각 특성으로 인하여 HfO₂ 박막과 Si과의 선택비는 O₂ 2 sccm 첨가할 때 최대 선택비 3.05를 얻을 수 있었다.



〈그림 6〉 BCl₃/Ar 가스혼합비에 O₂ 첨가에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온의 에너지 분포 변화.

그림 6은 BCl₃/(BCl₃+Ar) 플라즈마에 O₂ 가스 첨가에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺, O⁺ 이온의 에너지 분포 변화를 나타낸다. 이때 공정 변수는 그림 1과 같다. 그림에서 보듯이 O₂ 가스 첨가에 따라 평균 이온 에너지 분포는 저에너지로 이동이 발생하였으며 O₂ 가스 비율이 높은 곳에서 Cl⁺ 이온의 이중 피크 구조의 에너지 분포가 나타나는 것은 쉬스(sheath)에서 전하 교환 충돌에 의한 이온 생성 때문이다. Ar⁺, B⁺, Cl₂⁺ 에너지 분포 강도는 O₂ 가스를 2 또는 3 sccm 첨가하였을 때, Cl⁺와 O⁺의 경우에는 O₂ 4 sccm을 첨가하였을 때 최대 분포를 보인다. 이는 O₂ 가스를 첨가함에 따라 B⁺, Cl⁺ 이온 에너지 증가에 비하여 O⁺의 이온 에너지가 급격히 증가하여 HfO₂ 박막의 구성 성분인 Hf, O와 반응하여야 할 B, Cl 라디칼이 첨가 가스인 O₂와 결합하여 식각률의 저하가 야기되는 것으로 추정할 수 있으며 Hf와 반응할 수 있는 Cl⁺ 및 Cl₂⁺ 등의 양이 증가하지만 B⁺의 경우 O₂ 2 sccm 이후 급격한 감소로 인하여 식각률의 감소를 가져온다.

4. 결 론

본 연구에서는 BCl₃/Ar, O₂/BCl₃/Ar 유도결합 플라즈마를 이용한 HfO₂ 박막의 식각을 진행하였다. 또한, 사중극자 질량 분석기를 이용하여 가스 혼합비에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺, O⁺ 이온의 에너지 분포 변화 분석을 실시하였다. 소량의 BCl₃ 첨가는 Ar 가스의 이온화 도움으로 Cl⁺ 이온의 증가를 야기 시키고, B 라디칼의 생성으로 인해 HfO₂ 박막의 식각에 효율적이었으며 BCl₃/Ar 플라즈마에 O₂ 가스 첨가로 HfO₂ 박막과 Si과의 선택비를 3.05 이상 확보할 수 있었다. 이는 BCl₃/Ar 플라즈마에서 HfO₂ 박막 식각 시 Ar 이온에 의한 스퍼터링으로 Hf-O 결합이 끊어지고 HfCl_x, B₂O₃ 등의 휘발성 식각 부산물 생성과 Ar 이온에 의한 시료 표면에서의 식각 부산물 생성의 탈착의 도움으로 인한 결과이다. O₂ 가스 첨가시 HfO₂ 박막의 경우 구성 성분인 O가 과잉 생성되어 B₂O₃ 형태의 식각 부산물 형성에 필요한 B 라디칼의 부족에 따라, Si의 경우 시료 표면에서 SiO₂ 형태의 산화막이 형성되어 식각률 저하가 야기되는 것으로 생각된다.

[참 고 문 헌]

- [1] K.J. Hubbard and D.G. Schlom, "Thermodynamic stability of binary oxides in contact With silicon", J. Mater. Res., Vol. 11, Issue 11, pp. 2757-2776, 1996.
- [2] K. Onishi, L. Kang, R. Choi, E. Dharmarajan, S. Gopalan, Y. Jeon, C.S. Kang, B.H. Lee, R. Nieh, and J.C. Lee, "Dopant Penetration Effects on Polysilicon Gate HfO₂ MOSFET's", Symp. VLSI Tech., p. 131, 2001.