기판 온도에 따른 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 플라즈마에서 ZrO_2 박막의 건식 식각

양 설^a, 하태경^a, 위재형^b, 엄두승^a, 김창일^{a,b*}

^a중앙대학교 전자전기공학부, ^b중앙대학교 재생에너지학과

Temperature effect on Dry Etching of ZrO_2 in $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ Plasma

Xue Yang^a, Tae-Kyung Ha^a, Jae-Hyung Wi^b, Doo-Seung Um^a, Chang-Il Kim^{a,b*}

^aSchool of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University

^bDepartment of Renewable Energy, Chung-Ang University

(Received November 24, 2009 ; revised December 17, 2009 ; accepted December 30, 2009)

Abstract

The wafer surface temperature is an important parameter in the etching process which influences the reaction probabilities of incident species, the vapor pressure of etch products, and the re-deposition of reaction products on feature surfaces. In this study, we investigated all of the effects of substrate temperature on the etch rate of ZrO_2 thin film and selectivity of ZrO_2 thin film over SiO_2 thin film in inductively coupled plasma as functions of Cl_2 addition in BCl_3/Ar plasma, RF power and dc-bias voltage based on the substrate temperature in range of 10°C to 80°C. The elements on the surface were analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Keywords: Etch, ZrO_2 , Temperature, ICP, $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$

1. 서 론

금속 산화 반도체(MOS: Metal Oxide Semiconductor) 소자의 크기가 줄어들에 따라 게이트 절연층(SiO_2)의 두께도 계속해서 얇아지고 있다. 실리콘 계열의 게이트 절연층의 두께가 수 나노미터 이하로 얇아지면서 터널링에 의한 누설전류 증가로 인해 소자로서의 특성을 잃게 된다¹⁾. 따라서 최근, 게이트 절연층의 누설전류 문제를 해결하기 위하여 높은 유전율을 갖는 물질에 대한 많은 연구가 진행 중이다. 유전율이 높은 물질(High- κ)을 게이트 절연층으로 사용하게 되면, 기존의 절연층(SiO_2)보다 더 얇은 절연층으로도 소스(Source)와 드레인(Drain) 사이에 채널(Channel)을 형성할 수 있고, 얇아진 절연층에 의해 누설전류 문제도 해결할 수 있기 때문에 게이트 절연층으로 High- κ 물질이 각광 받고 있다. 다양한 High- κ 물질 중에 ZrO_2 는 유전상수 $\epsilon_s =$

20~25, 밴드 갭 에너지 5~7 eV이고, Si과 가장 비슷한 열팽창 계수를 가지고 있어 ZrO_2/Si 구조에서 뛰어난 열적 안정성을 보여주기 때문에 Si계 절연층을 대체할 가장 유력한 물질 중 하나로 평가 받고 있다²⁾.

본 실험에서는 유도결합 플라즈마 시스템을 사용하였다. 유도결합 플라즈마는 이온 에너지와 유량을 쉽게 조절할 수 있고, 고밀도의 플라즈마를 형성할 수 있기 때문에 미세 식각 공정에서 많이 사용되는 장비이다³⁾.

가스 혼합 비, RF power, dc-bias voltage의 조건을 고려한 상황에서 기판온도가 10°C, 40°C, 80°C로 각기 다른 조건에서 ZrO_2 박막 식각 속도와 SiO_2 와의 선택비에 대해 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 ZrO_2 박막은 원자층 증착(ALD: Atomic Layer Deposition) 방법으로 증착되

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

었고, 식각 실험에 사용된 장비는 고밀도의 플라스마를 형성할 수 있는 유도결합 플라스마(ICP: Inductively Coupled Plasma)⁷⁾ 시스템이었다. 반응을 위한 가스는 BCl_3 가스를 선택했다. 그것은 BCl_xO_y 성분의 형태로 산소를 효과적으로 추출하기 때문에 자연 산화막에 의해 뒤덮인 물질의 식각을 위해서 널리 사용되어 왔다⁴⁾.

본 실험은 10°C에서 80°C까지 변하는 과정에서 기판온도가 ZrO_2 박막의 식각에 미치는 영향과 가스 혼합비, RF Power 그리고 dc-bias voltage의 변화에 따른 식각 특성을 알아보기 위하여 수행하였다. 기본 공정 조건은 15 mTorr의 공정 압력, 500 W RF power, -200 V의 dc-bias voltage 그리고 Cl_2 (2 sccm)/ BCl_3 (4 sccm)/Ar(16 sccm)의 가스 혼합비였다. 패턴이 없는 샘플이 플라스마에 30초 동안 노출되었고 마스크로는 테이프를 사용했다. 기판 온도는 칠러를 이용하여 조절하였다. 식각된 ZrO_2 박막의 식각 속도는 surface profiler(α -step 500, KLA Tencor)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 500 W의 RF Power, -200 V의 dc-bias voltage, 15 mTorr의 공정압력의 기본 공정 조건을 고정하며, 10°C, 40°C, 80°C 온도에서 Cl_2 를 첨가함에 따라 ZrO_2 의 식각 속도를 나타낸 것이다. BCl_3 /Ar 가스의 총 유량은 20 sccm으로 고정하고 Cl_2 가스를 0 sccm에서 6 sccm까지 첨가하였다.

그림 1은 각 기판 온도에서 가스 혼합비에 따른 식각 속도의 경향을 보여준다. 이 실험 결과는 기판온도가 상승함에 따라 식각 속도도 따라서 증가하고 있음을 나타낸다. 이것은 기판 온도의 증가가

Fig. 1. Etch rate of ZrO_2 thin film as a function of Cl_2 addition to BCl_3 /Ar and temperature.

Fig. 2. The selectivity of ZrO_2 thin films over SiO_2 as a function of gas mixing ratio under temperature of 10°C, 40°C and 80°C.

박막 표면으로 에너지를 공급하여, 표면의 물질이 반응을 일으키는데 필요한 최소한의 에너지를 줄여 주었기 때문으로 판단된다. BCl_3 /Ar 혼합가스에 Cl_2 10%를 첨가하였을 때 가장 높은 식각 속도는 112.1 nm/min였다. 이는 Cl_2 가스의 첨가비가 높아지면 Cl 라디칼의 밀도가 증가하고 따라서 화학적 반응도 활발해지며, 화학적 반응이 활발해지면서 식각 속도가 증가한 것으로 사료된다⁶⁾. 표면에서는 $3\text{ZrO}_2 + 4\text{BCl}_3 \rightarrow 3\text{ZrCl}_4 + 2\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{ZrO}_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZrCl}_4 + \text{O}_2$ ⁷⁾와 같은 반응이 주로 일어날 것으로 생각된다. 화학반응 후 표면에 남아있는 대부분의 식각 부산물은 ZrCl_x 인 것으로 사료된다⁸⁾. Chlorine은 음성의 가스이기 때문에 음이온과 중성 라디칼로 쉽게 해리될 수 있다. Cl_2 양을 10%이상 계속 증가시키면 음성의 chlorine 이온이 많이 발생되어서 discharge내의 자유전자 밀도를 감소시킨다. 이것은 전자들과 Cl_2 원자간 충돌의 빈도수를 줄인 것이다. 그 결과 낮은 플라스마 이온 밀도를 나타낸다³⁾. Ar^+ 는 스퍼터링을 통해 부산물을 없애는 역할을 한다³⁾. 그림 2는 각각 10°C, 40°C, 80°C인 조건하에서 가스 혼합비에 따른 ZrO_2 와 SiO_2 의 선택비를 나타낸 것이다. 10°C에서 Cl_2 가스 10%를 첨가했을 때 가장 높은 선택비는 1이었다.

그림 3은 Cl_2 (2 sccm)/ BCl_3 (4 sccm)/Ar(16 sccm)의 가스 혼합비, -200 V의 dc-bias voltage, 15 mTorr의 공정압력으로 기본 공정 조건을 고정하고, 10°C, 40°C, 80°C 온도에서 RF power에 따른 ZrO_2 의 식각 속도를 나타낸 것이다. 같은 온도에서 RF power가 증가하면 식각 속도도 따라서 점진적으로 증가하고, 반대로 RF power가 일정한 상태에서 온도만 증가해도 식각 속도는 따라서 증가하는 경향을 보였다. 600 W의 RF power, 80°C의 기판온도에서 가장 높은 식각 속도는 150.9 nm/min였다. 이것은 RF power가 증가하면 플라스마 내의 이온의 라디칼 밀도가 증가하여 식각 속도가 증가한 것으로 보인다. 온도가 식각에 미치는 영향은 앞서 설명한 그림 1

Fig. 3. The etch rate of ZrO_2 thin films as a function of RF power and temperature.

Fig. 4. The selectivity of ZrO_2 thin films over SiO_2 as a function of RF power under temperature of 10°C, 40°C and 80°C.

Fig. 5. The etch rate of ZrO_2 thin films as a function of dc-bias voltage and temperature.

과 같은 원리로 생각할 수 있다.

그림 4는 ZrO_2 와 SiO_2 의 선택비를 RF power와 온도에 따라 나타낸 것이다. 전반적으로 선택비가 낮았으며 600 W의 RF power, 기판온도 10°C에서 1이었다.

그림 5는 Cl_2 (2 sccm)/ BCl_3 (4 sccm)/Ar(16 sccm)의 가스 혼합비, 500 W의 RF power, 15 mTorr의

Fig. 6. The selectivity of ZrO_2 thin films over SiO_2 as a function of dc-bias voltage under temperature of 10°C, 40°C and 80°C.

Fig. 7. XPS narrow scan spectra of the surface of the ZrO_2 thin film as a function of substrate temperature.

공정압력으로 기본 공정 조건을 고정하고, 10°C, 40°C, 80°C의 온도에서 dc-bias voltage에 따른 ZrO_2 의 식각 속도를 나타낸 것이다. 동일한 dc-bias voltage에서 온도가 10°C에서 80°C까지 증가할 때 식각 속도가 증가하였고, 동일한 온도에서 dc-bias voltage가 -50 V에서 -200 V로 증가할 때 식각 속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 80°C의 기판온도, -200 V의 dc-bias voltage에서 식각 속도는 112.1 nm/min를 얻었다. dc-bias voltage가 증가하면 시료에게 주는 self-bias와 이온의 운동에너지를 증가시켜 식각 속도가 증가하는 것으로 보인다⁹⁾.

그림 6은 ZrO_2 와 SiO_2 의 선택비를 dc-bias voltage와 온도에 따라 나타낸 것이다. 선택비는 온도에 따라 소폭 감소하는 경향을 보였다. 가장 높은 선택비는 -50 V의 dc-bias voltage, 40°C의 기판온도 조건에서 1.4였다.

그림 7는 기판온도에 따라 식각된 ZrO_2 박막의 XPS 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. Cl 2p 광전자 피크를 보여준다. Cl 2p 피크는 휘발성이 낮은

부산물 $ZrCl_x$ 에서 나온 것이다. Cl 2p 피크는 기판 온도 10°C 와 40°C 와 80°C 에서 차이가 나타났다. 고온에서 반응성 chlorine 라디칼과 이온 밀도는 증가하게 되는데 80°C 에서 Cl 2p 피크가 거의 검출되지 않은 것은 플라즈마와 박막이 완전한 화학 반응으로 인해 생긴 부산물들이 스퍼터링으로 모두 제거되었다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서, ALD로 증착한 ZrO_2 박막의 식각 특성을 알아보기 위하여 유도결합플라즈마 시스템을 사용하여 BCl_3/Ar 플라즈마에 Cl_2 첨가, RF power, dc-bias voltage 및 기판온도의 영향을 알아보았다. 본 실험에서 가장 빠른 식각 속도는 80°C 의 기판 온도, $Cl_2/BCl_3/Ar$ 가스 혼합비 중 10% Cl_2 첨가, 600 W의 RF power, -200 V 의 dc-bias voltage, 15 mTorr의 공정압력 조건에서 150.9 nm/min 로 나타났다. 식각 속도는 BCl_3/Ar 가스에 Cl_2 를 10% 첨가할 때 증가하였다. 그것은 10°C 와 40°C 에서 화학 반응을 향상시키기 위해 Cl 라디칼의 파괴 밀도 증가 때문이다. 그러나 Cl_2 를 20% 이상 첨가하였을 때에는 많은 음성의 chlorine 이온이 발생하여 플라즈마 이온 밀도를 감소시키기 때문에 식각 속도가 감소한 것으로 판단된다. RF power, dc-bias voltage를 증가시켰을 때 ZrO_2 박막의 식각 속도는 증가하는 경향을 보였다. 반면에 10°C 와 40°C , 80°C 에 대한 실험의 결과, ZrO_2 는 가스혼합비, RF Power, dc-bias voltage의 변화에도 80°C 에서 가장 높은 식

각 속도를 보였다. 일반적으로 고온의 조건에서 화학 반응이 활발해진다는 사실은 온도가 증가하면 식각 속도도 따라서 증가한다는 사실을 유추할 수 있다.

참고문헌

1. M. Houssa, L. Pantisano, L. A. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Pourtois, S. De Gendt, G. Groeseneken, M. M. Heyns, *Mat. Sci. Eng. R.*, 51 (2006) 37.
2. M. Kim, N. K. Min, S. J. Yun, H. W. Lee, A. Efremov, K. H. Kwon, *Microelectron. Eng.*, 85 (2008) 348.
3. D. P. Kim, J. W. Yeo, C. I. Kim, *Thin Solid Films*, 459 (2004) 122.
4. J. R. Rooth, *Industrial Plasma Engineering*. Philadelphia: IOP Publishing Ltd., 1995.
5. Y. H. Park, J. K. Kim, J. H. Lee, Y. W. Joo, H. S. Noh, J. W. Lee, S. J. Pearton, "N₂ effect on GaAs Etching at 150 mTorr Capacitively-coupled Cl_2/N_2 Plasma." *Microelectronic Engineering*, doi: 10.1016 (2009).
6. L. Sha, J. P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21 (2003) 1915.
7. G. H. Kim, *Doctoral Thesis*, Chung-Ang University 2007.
8. L. Sha, B. O. Cho, J. P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 (2002) 1525.
9. G. K. Lee, B. T. Lee, *Semicon. Sci. Technol.*, 21 (2006) 971.