

습식식각을 이용한 HfO₂ 박막의 식각특성

양정열¹, 광노석², 임정훈¹, 최용재¹, 황택성^{2,a}

¹ 테크노세미켄(주)

² 충남대학교 화학공학과

Etching Characteristics of HfO₂ Thin Films Using Wet Etching

Jeung Ryoul Yang¹, Noh-Seok Kwak², Jung Hun Lim¹, Yong Jae Choi¹,
and Taek Sung Hwang^{2,a}

¹ Technosemichem Co., Ltd., Gongju 314-240, Korea

² Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 11, 2011; Revised July 25, 2011; Accepted July 28, 2011)

Abstract: Hafnium oxide (HfO₂) was very advantageous for substitute material of gate on existing transistor. HfO₂ has been widely studied due to high contact with polysilicon and thermal stability and also, it is easily etched by using HF solution. In this study, HfO₂ and thermal oxide films were etched by wet etch method using chemical etchant. Etch rate of HfO₂ and thermal oxide was linearly increased with increasing concentration of HF and temperature but etch rate of HfO₂ was higher than thermal oxide due to H⁺, F⁻, and HF₂⁻ ions at below 0.5% concentration of HF. And also, etch selectivity was improved by adding Hydrazine as additive.

Keywords: Wet etch, HfO₂, HF, SiO₂, Selectivity

1. 서론

현재 반도체 트랜지스터에 사용되고 있는 SiO₂는 게이트 산화막으로 사용되고 있으나 소자의 크기가 줄어들면서 여러 가지 물리적 한계에 직면하게 되었다. 특히, SiO₂의 경우 1 V의 인가전압에서 두께가 35 Å에서 15 Å으로 두 배가 줄어들면 누설전류밀도는 12차수로 증가하게 되는데 이러한 문제를 해결하기 위해 유전상수가 높은 high-k 재료가 대두되고 있다 [1,2]. HfO₂ [3-5]는 기존의 트랜지스터에 사용되는 SiO₂ 기반의 게이트 유전막을 대체할 수 있는 새로운 게이트 유전 물질로써 실리콘 기판과의 접촉에서 열적으로 안정하고 실리콘과의 격자상수 차이가 적으며 HF 용액으로 식각이 가능할 뿐만 아니라

polysilicon과의 접촉성 또한 우수하다고 알려져 있다 [6]. 또한 높은 유전상수 (20~30), 높은 생성열과 비교적 높은 밴드갭 에너지를 가지고 높은 밀도 때문에 계면에서 불순물 확산 및 상호혼합의 저항성이 높아 다른 고유전 물질에 비하여 보다 많은 연구가 진행되고 있다.

차세대 소자의 개발과정에서 게이트 스택 구조와 다층배선구조의 형성을 위해 식각기술은 필수적이다. 특히, 습식식각은 건식식각에 비해 신뢰성 및 생산성이 높을 뿐만 아니라 비용 절감의 장점이 있다. 또한 고유전율을 재료로 수행한 게이트 적층구조 형성에서 가장 큰 이슈는 식각 선택비이며 습식식각은 이러한 식각 선택비를 충족시키는 식각방법이다.

하지만, 이러한 게이트 적층구조의 annealing과정에서 HfO₂는 bare-Si 층과 Hf-Si-O를 형성하여 식각

a. Corresponding author; tshwang@cnu.ac.kr

중 층간 식각율이 달라지게 되는 단점이 있다. 또한 기존의 식각액으로는 thermal oxide와 HfO₂ 박막과의 식각 선택비를 조절하기에 불리하다.

이러한 문제를 해결하기 위하여, 본 연구에서는 HfO₂의 식각영역을 파악하고 기존 식각액의 온도 및 additive를 첨가하여 식각 선택비를 조절하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 HfO₂ 박막은 PEMOCVD (plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition) 방법에 의해 Si(100) 기판 위에 300℃에서 증착된 웨이퍼를 사용하였다. 또한 웨이퍼의 자연 산화막을 제거하기 위하여 1% 농도의 HF 용액을 사용하여 세정한 후 사용하였다.

웨이퍼의 HfO₂ 박막을 식각하기 위하여 HF의 농도, 온도, 첨가제의 농도를 달리하여 용액을 제조하고 15 cm × 15 cm × 10 cm의 PFA (perfluoroalkoxy) 용기에 보관하였다. 또한 HfO₂ 및 thermal oxide 웨이퍼를 2 cm × 2 cm로 절단하고 제조된 용액에 25℃ 및 50℃에서 2분 간 침적시켜 식각한 후 약 1분 간 질소가스를 강하게 불어 웨이퍼 표면의 free water를 제거하였다. 제조된 웨이퍼의 식각율은 식각 전 웨이퍼와 식각 후 웨이퍼의 두께를 ellipsometer로 각각 측정하였다. 두께는 상/하/좌/우/가운데의 5점을 평가하여 평균을 사용하였으며 식각율은 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\text{Etch rate } (\text{Å}/\text{min}) = W_a / W_b \tag{1}$$

여기서, W_b(Å)는 식각 전 웨이퍼의 두께를 나타내고, W_a(Å)는 식각 후 웨이퍼의 두께를 나타낸다. 또한 t(min)는 식각하는 동안 걸리는 시간을 나타낸다.

또한 B에 대한 A의 식각 선택비는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Etch selectivity} = A / B \tag{2}$$

여기서, A는 HfO₂ 박막의 식각율을 나타내고, B는 thermal oxide 박막의 식각율을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HF의 농도에 따른 영향

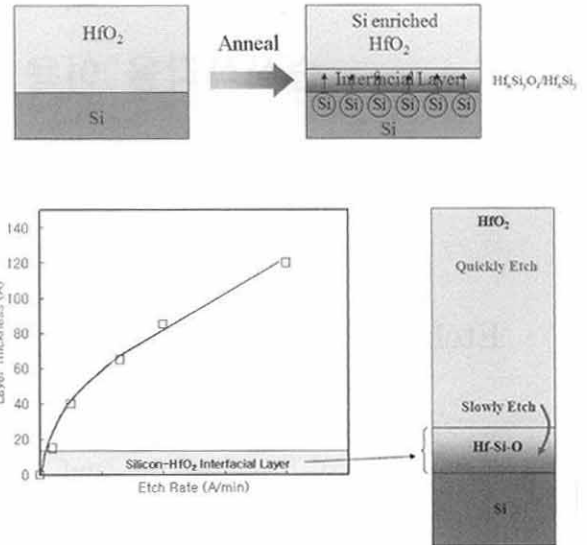


Fig. 1. The effect of the etch rate on the layer thickness of HfO₂.

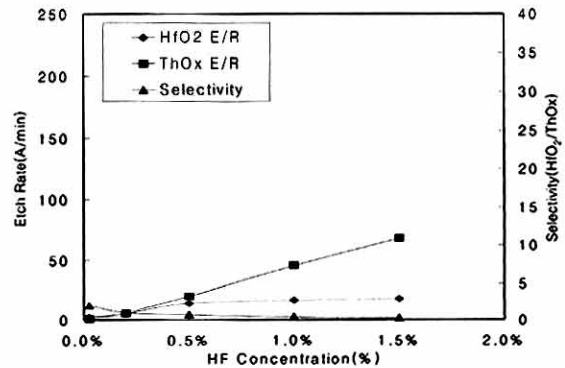


Fig. 2. The effect of the HF concentration on the etch rate of HfO₂ and thermal oxide at 25℃.

일반적으로 HfO₂는 thermal oxide와는 달리 그림 1에서 보는 것과 같이 annealing되는 동안 열확산에 의해 HfO₂ 층과 Si층 사이 Hf-Si-O층이 형성된다. 따라서 식각초기에는 HfO₂의 식각율이 일정한 속도로 감소되다가 Hf-Si-O의 층에서 식각율이 급격히 감소하는 특성을 가진다. 이러한 특성을 고려하여 웨이퍼의 식각을 진행하고 식각율을 평가하였다.

그림 2는 25℃의 용액 중 HF의 농도에 따른 HfO₂와 thermal oxide 웨이퍼의 식각율 및 선택비를 나타낸다. 그림 2에서 보는 바와 같이 HF의 농도가 증가함에 따라 HfO₂와 thermal oxide 웨이퍼의 식각율은

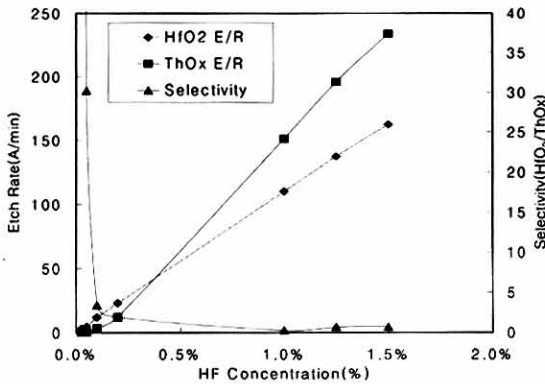
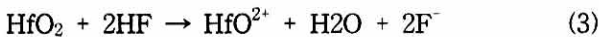


Fig. 3. The effect of the HF concentration on the etch rate of HfO₂ and thermal oxide at 50°C.

증가한다. 이는 HF가 탈이온수에서 강한 산성 이온으로 존재하여 무기물인 HfO₂ 및 SiO₂를 식각하기 때문이다. 또한 식각된 Hf 및 Si 이온은 탈이온수에 용해되어 웨이퍼 상에서 분리된다. 이러한 현상을 아래의 반응식 (3), (4)에 나타내었다.



식 (3), (4)에서 보는 바와 같이 HfO₂는 해리된 H⁺와 F⁻이온에 의해 HfO₂²⁺의 이온으로 존재하여 식각되지만, SiO₂의 경우 HF가 F⁻의 지속적인 공급에 의한 HF₂⁻에 의해 식각이 된다. 이러한 현상을 자세히 관찰하기 위해 50°C에서 실험을 진행하였다.

그림 3은 50°C의 용액 중 HF의 농도에 따른 HfO₂와 thermal oxide 웨이퍼의 식각율 및 선택비를 나타낸다. 그림 3에서 보는 바와 같이 HfO₂는 HF의 농도가 0.5%보다 낮은 경우에서 SiO₂ 대비 높은 식각율을 나타내었다. 이는 그림 2에서 설명한 바와 같이 HF가 탈이온수에서 존재하는 이온화에 차이로써 HF는 저 농도에서 HF₂⁻이온을 형성하기가 어려워 초기에 H⁺ 및 F⁻ 이온으로 존재하게 된다. 따라서 HfO₂의 식각율은 초기에 SiO₂에 비해 높은 식각율을 보인다.

그림 5는 0.2% 농도의 HF 용액 중 온도에 따른 HfO₂ 및 thermal oxide 웨이퍼의 식각율 및 식각 선택비를 나타낸다. 0.2% 농도의 HF 용액에서는 HF가 탈이온수에서 주로 HF 이온상태로 존재하기 때문에 SiO₂ 대비 HfO₂의 식각율은 높게 나타나며 온도가

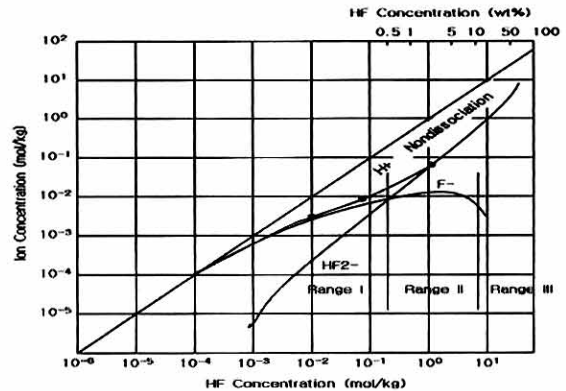


Fig. 4. Concentration of three dissociated ion species of HF in each HF concentration region [7].

3.2 온도에 따른 영향

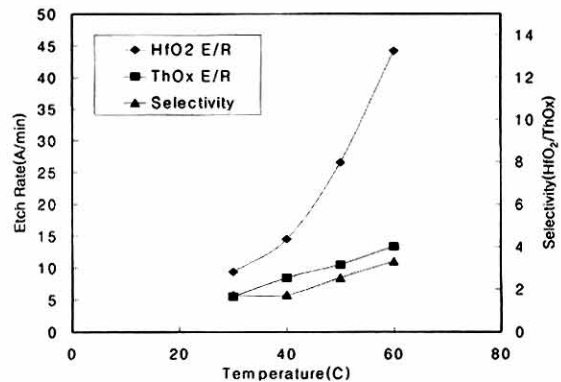


Fig. 5. The effect of the temperature on the etch rate of HfO₂ and thermal oxide in 0.2% of HF concentration.

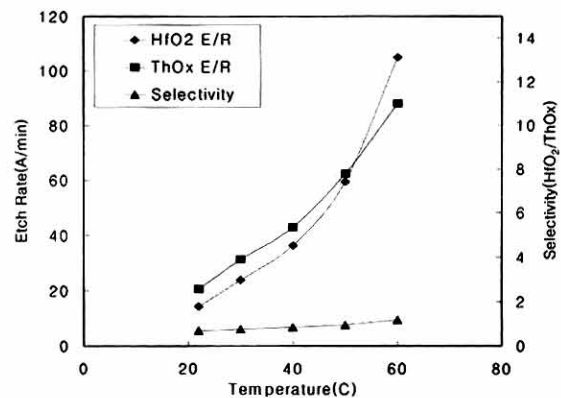


Fig. 6. The effect of the temperature on the etch rate of HfO₂ and thermal oxide in 0.5% of HF concentration.

높아짐에 따라 식각 선택비 역시 증가하는 것으로 나타났다. 온도가 증가함에 따라 선택비가 증가하는 이유는 HF 이온이 높은 온도에서 보다 활성화되기 때문으로 사료된다.

그림 6은 0.5% 농도의 HF 용액 중 온도에 따른 HfO₂ 및 thermal oxide 웨이퍼의 식각율 및 식각 선택비를 나타낸다. 그림 6에서 보는 바와 같이 0.5% 농도의 HF 용액에서는 SiO₂의 식각율이 HfO₂보다 높게 나타난다. 이는 HF의 농도가 0.5%에서는 탈이온수에서 많은 양의 HF₂⁻가 해리되어 있기 때문에 SiO₂ 박막의 식각율이 높게 나타난다. 하지만 50°C 이상에서는 HfO₂의 식각율이 급격히 증가하게 되는데 이는 HF가 H⁺와 F⁻로 해리하려는 이온화 경향 때문인 것으로 판단된다. 온도가 높아짐에 따라 HF₂⁻보다 많은 양의 H⁺와 F⁻ 이온이 탈이온수에 해리되기 때문에 HfO₂의 식각율이 급격히 증가하는 것으로 사료된다.

3.3 첨가제에 따른 영향

그림 7은 50°C, 3% 농도의 HF 용액에서 첨가제인 하이드라진의 농도에 따른 HfO₂ 및 thermal oxide 웨이퍼의 식각율 및 선택비를 나타낸다. 하이드라진은 강력한 환원제이자 산화제로 알려져 있다. thermal oxide는 HF와 하이드라진의 중화반응으로 인하여 하이드라진이 2.5%가 되면 식각율이 거의 0으로 감소하게 된다. 반면 HfO₂는 thermal oxide의 식각율이 낮아짐에 따라 식각 선택비는 증가하게 되는데 이는 HfO₂는 막질의 특성에 의해 하이드라진이 환원제로 작용하기 때문으로 판단된다.

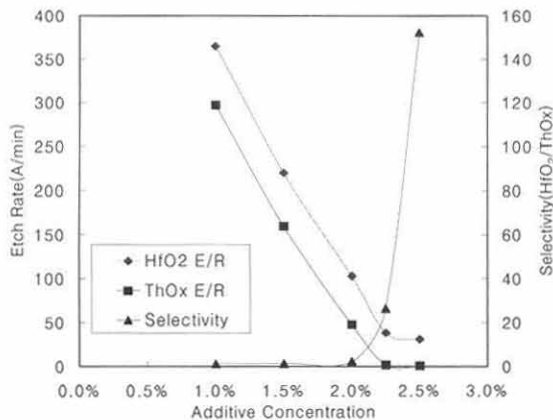


Fig. 7. The effect of the additive concentration on the etch rate of HfO₂ and thermal oxide at 50°C.

3.4 시간에 따른 영향

그림 8은 50°C, 3% 농도 HF의 식각액에서 시간에 따른 웨이퍼의 식각결과를 XPS로 나타내었다. 사용된 웨이퍼는 상부가 HfO₂로 되어있고, 하부층이 SiO₂로 되어있는 웨이퍼를 사용하였다. XPS 측정 시 문제가 되는 charging에 의한 전체적인 peak의 이동은 p-type Si 2p peak의 결합에너지가 ~99 eV에서 나타나는 것을 기준으로 보정하였다. 그림 8(a)는 HfO₂의 시간에 따른 식각결과로써 그림 8(a)에서 보는 바와 같이 Hf 4f는 16 eV 부근에서 Hf 4f_{7/2} 피크와 18 eV 부근에서 Hf 4f_{5/2} 피크가 나타난다. 이러한 피크들은 식각시간에 따라 점점 낮아지게 되는데 이는 HfO₂의 식각율이 증가하기 때문에 HfO₂의 박막이 Si와 결합하지 못하고 식각되었음을 알 수 있다. 반면 그림 8(b)는 식각에 따른 interfacial layer의 결합구조의 변화를 살펴보기 위해 측정된 XPS Si 2p 피크를 나타낸다. 그림 8(b)에서 보는 바와 같이 98 eV 부근에서 나타나는 피크는 SiO₂ 및 silicate로 인해 나타나는 피크이고 102 eV 부근에서 나타나는 피크는 Si 기판에 의한 피크이다. 식각이 진행됨에 따라 HfO₂가 식각되어 하부층인 SiO₂가 표면상으로 드러나게 되어 XPS 상에 검출되는 원자수가 증가하게 되고 상대적으로 Si 2p 피크가 시간에 따라 증가하는 것을 알 수 있다.

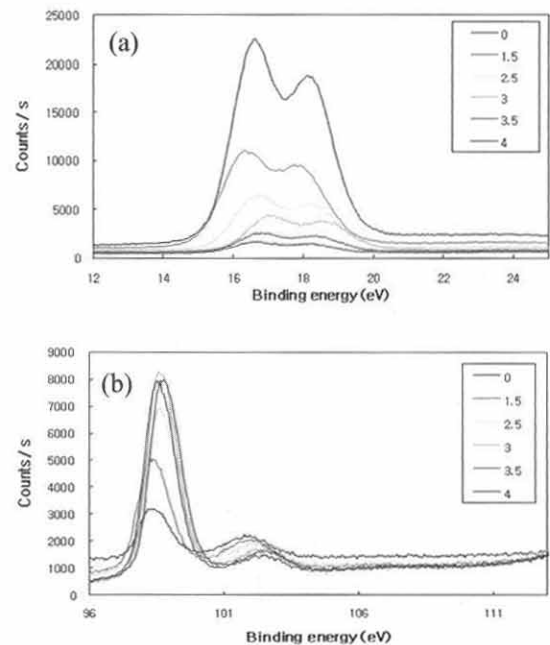


Fig. 8. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of (a) Hf 4f, (b) Si 2p film at 50°C for various time.

3.5 TEM 측정

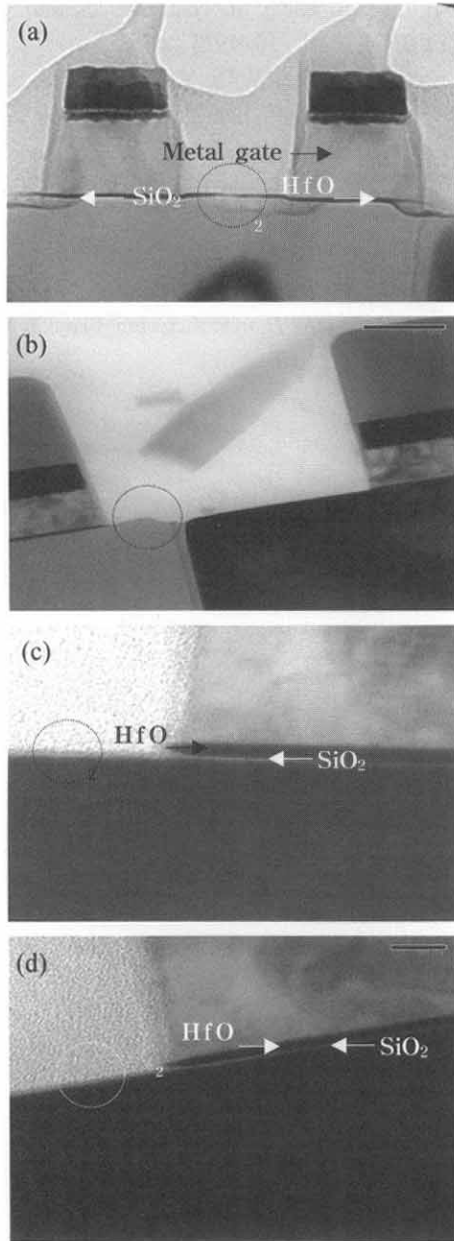


Fig. 9. TEM images of before and after etch in 3% HF concentration with 2.3% hydrazine concentration at 50°C: (a) before (magnification= 30 k), (b) after (magnification= 30 k), (c) after (magnification= 200 k), (d) after (magnification= 200 k).

그림 9는 50°C, 3% HF, 2.3% 하이드라진이 함유된 용액에서 대상 웨이퍼를 식각전과 30초 간 습식식각 후 TEM 측정사진을 나타낸다. 하이드라진은 HfO₂와 SiO₂의 선택비를 증가시킬 수 있는 첨가제로 사용되

었다. 그림 9(a)는 식각 전 웨이퍼의 TEM (transmission electron microscopy) 사진으로써 TEM 측정결과에서 보는 바와 같이 metal gate 하부에 HfO₂ 박막(30 Å), 그리고 하부에 thermal oxide 박막(10 Å)으로 형성되어 있다. 대상 웨이퍼를 1분 간 평가 후 측정한 TEM 사진은 그림 9(b), (c), (d)에 나타나있다. 그림 9 (b)에서 보면 HfO₂는 습식식각에 의해 모두 식각되어 나타나지 않지만, thermal oxide는 3만 배율에서는 확인되지 않는다. 그림 9(c), (d)는 20만 배율에서 측정한 TEM 사진으로 측정결과에서 보는 바와 같이 metal gate 하부에는 HfO₂와 10 Å 이하의 얇은 두께의 박막이 존재하지만 식각이 된 점선부분은 SiO₂만 나타나 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 2.3% 농도의 하이드라진이 첨가제로 사용되었을 경우 HfO₂와 SiO₂의 식각 선택비가 20이기 때문에 thermal oxide 박막이 존재하는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 chemical을 이용하여 HfO₂ 및 thermal oxide 박막을 식각하였다. HfO₂ 박막 구조에서 thermal oxide 층은 하부물질로 사용되어, 이 둘의 식각 특성을 바탕으로 식각 선택비를 조사하였다.

HfO₂와 thermal oxide 웨이퍼는 HF의 농도가 증가함에 따라 식각율이 선형적으로 증가하였으나, HF가 0.5% 이하의 저 농도일 때는 HF₂⁻ 이온 대비 H⁺ 및 F⁻ 이온이 해리되어 있어 thermal oxide에 비해 HfO₂의 식각율이 높은 것으로 나타났다. 또한 온도가 30°C에서 60°C로 높아짐에 따라 thermal oxide는 식각율이 선형적으로 증가한 반면 HfO₂는 지수적으로 증가하는 것을 확인하였다. 하이드라진은 HfO₂와 thermal oxide의 식각 선택비를 조절할 수 있는 첨가제로 사용이 가능함을 확인할 수 있었다.

실제 대상 웨이퍼를 50°C, 3% HF, 2.3% 하이드라진이 함유된 용액에서 30초 동안 평가한 결과 상대적으로 HfO₂는 완전히 식각되고, 식각율이 낮은 thermal oxide는 습식식각 후에도 박막이 10 Å 이하로 존재하는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업(과제번호: I00087) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] G. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.*, 89, 5243 (2001).
- [2] M. Houssa, R. Degraeve, P. W. Mertens, M. M. Heyns, J. S. Jeon, A. Halliyal, and B. Ogle, *J. Appl. Phys.*, 86, 6462 (1999).
- [3] B. H. Lee, K. Kang, W. J. Qi, R. Nich, Y. Jem, K. Onishi, and J. C. Lee, *IEDM Tech. Dig.*, 133 (1999).
- [4] B. H. Lee, L. Kang, R. Nich, W. Qi, and J. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1926 (2000).
- [5] L. Kang, B. H. Lee, W. Qi, Y. Jem, R. Nich, S. Gopalan, K. Onishi, and J. C. Lee, *IEEE Electron. Dev. Lett.*, 21, 181 (2000).
- [6] P. S. Lysaght, P. J. Chen, R. Bergmann, T. Messina, R. W. Murto, and H. R. Huff, *J. Non-Cryst. Solids*, 303, 54 (2002).
- [7] T. Ohmi, *Scientific wet process technology for innovative LSI/FPD manufacturing* (Taylor & Francis, London, 2006) p. 156.