

Cl₂/Ar 유도 결합 플라즈마에 의한 gold 박막의 식각특성

Etching Characteristics of Gold Thin Films using Inductively Coupled Cl₂/Ar Plasma

장윤성*, 김동표*, 김창일*, 장의구*, 이수재**

(Yun-Seong Chang*, Dong-Pyo Kim*, Chang-Il Kim*, Eui-Goo Chang*, and Su-Jae Lee**)

Abstract

In this study, Au thin films were etched with a Cl₂/Ar gas combination in an inductively coupled plasma. The highest etch rate of the Au thin film was 3500 Å/min at a Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio of 0.2. The surface reaction of the etched Au thin films was investigated using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. There is Au-Cl bonding by chemical reaction between Cl and Au. During the etching of Au thin films in Cl₂/Ar plasma, Au-Cl bond is formed, and these products can be removed by the physical bombardment of Ar ions[1].

Key Words : Au, Etching, Cl₂/Ar, ICP, XPS

1. 서론

Au 박막은 높은 도전율, 화학적인 비활성 및 electromigration에 대한 높은 저항성 때문에 고유전율 커패시터와 화합물 반도체 소자의 전극으로 널리 사용되어진다[2]. 또한, 강유전체 세라믹을 이용한 위상 배열 안테나 소자의 전극 물질로 Au가 사용되고 있다. 이러한 소자들을 제작하기 위해서는 Au 박막의 패턴 형성이 필수적이다. 그러나, 습식 식각 시 비등방성 식각 특성과 건식 식각 시 식각 부산물의 재 증착으로 인하여 작은 크기의 소자를 제작하는데 문제점이 있다[3,4]

본 논문에서는 Au 박막을 ICP (inductively coupled plasma) 식각 장치를 사용하여 Cl₂/Ar 가

스 혼합비를 변화시키면서 식각하였으며, Cl₂/Ar 플라즈마를 진단하기 위해서 optical emission spectroscopy (OES)를 이용하였다. 또한, 식각된 Au 박막의 표면분석을 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)와 secondary ion mass spectrometer (SIMS) 사용하여, scanning electron microscopy (SEM)으로 Au 박막의 식각 단면을 관찰하였다.

2. 실험

본 논문에서 사용된 기판은 보론이 도핑된 0.85~1.15 Ω.cm의 비저항을 갖는 (100) 방향의 p형 실리콘 웨이퍼이고, 세척 및 자연 산화막 제거를 위하여 RF 스퍼터링 증착전에 1 : 10의 HF : H₂O 용액에서 화학적으로 식각하였다. Au 박막은 산소 분위기에서 Au target(순도=99.99%)을 사용하여 RF 스퍼터링 방법으로 실리콘 기판 위에 증착시켰다. RF 스퍼터링 시스템은 4인치의 마그네트론 스퍼터링

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221,
Fax: 02-812-9651
E-mail : cikim@cau.ac.kr)

** : 한국전자통신연구원 반도체원천기술연구소
2002년 5월 30일 접수, 2002년 8월 13일 1차 심사완료,
2002년 9월 3일 최종 심사완료

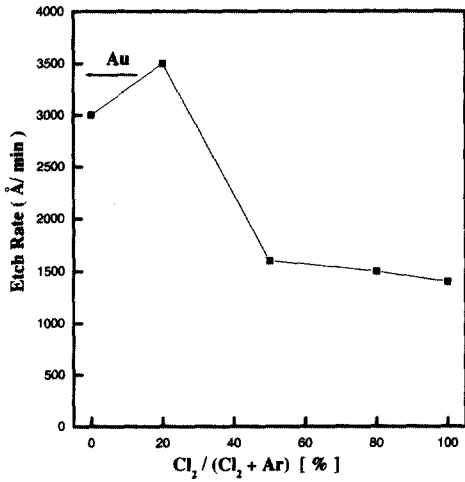


그림 1. Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따른 Au 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 1. Etch rates of Au and gas selectivities of Au to SiO₂ as a function of Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

소스를 장착하였으며, 스퍼터링 소스와 기판사이의 거리는 약 6 cm이다. RF 전력과 반응로 압력은 각각 100 W와 5 mTorr로 고정시켰다. 기판은 집지하였으며 기판 온도는 가스 전도 가열 (gas conduction heating) 방식을 사용하여 실온(27 °C)으로 고정시켰다. 산소 분압비는 O₂(20 %)/Ar(80 %)로 고정시켰다. Au 박막 증착 후에 전기적인 특성을 개선하기 위하여 산소 분위기에서 30분 동안 600 °C에서 열처리를 수행하였다. Au 박막의 증착 속도는 약 22 Å/min이었으며, 증착된 Au 박막의 두께는 약 4000 Å이었다. Au 박막의 두께는 RBS (Rutherford backscattering spectrometry)를 이용하여 측정하였다. 이와 같이 준비된 Au 박막의 플라즈마 식각은 유도 결합 플라즈마 (ICP)장비에서 Cl₂/Ar 가스를 이용하여 식각하였다. 이때 식각 공정 변수는 rf 전력을 700 W, 직류 바이어스 전압은 -150 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 총 가스 유량은 20 sccm, 기판 온도는 30 °C로 고정시켰다. Cl₂/Ar의 가스 혼합비에 따른 식각 특성에 관하여 실험하였고, 이에 대한 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 NANOTEK사의 NTS-U101 OES (optical emission spectroscopy) 장비를 이용하여 플라즈마를 진단하였다. VG Microtech사의 XPS (ESCA 200)를 이용

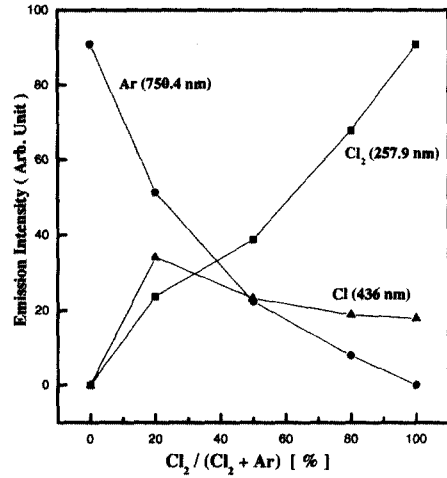


그림 2. Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따른 상대적인 Cl 라디칼, Cl₂ 라디칼과 Ar 이온의 방출 세기.

Fig. 2. Relative emission intensities of Cl, Cl₂, and Ar ion as a function of Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

하여 식각 전후 Au 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al Kα (1486.6eV) 방사선을 사용하였다. 또한, Au 박막의 식각 단면의 식각 형상(profile) 및 측벽의 잔류물을 관찰하기 위해 PHILIPS사의 SEM (PHILIPS XL 30S FEG)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Au 박막을 유도 결합 플라즈마 식각장치에서 Cl₂/Ar 가스를 이용하여 식각하였다. 이때 식각 공정 변수는 rf 전력을 700 W, 직류 바이어스 전압은 -150 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 총 가스 유량은 20 sccm, 기판 온도는 30 °C로 고정시켰다.

그림 1은 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비 변화에 따라 Au 박막의 식각 속도를 나타낸 것이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 Cl₂ 혼합 비율이 20 %까지는 Au 박막의 식각 속도는 증가하지만, Cl₂ 비율이 20 %보다 높아질수록 식각 속도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한, Ar만으로 식각했을 경우가 Cl₂만으로 식각했을 경우보다 식각 속도가 훨씬 높은 것

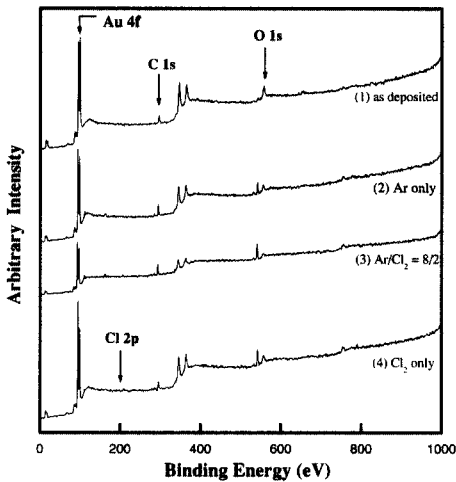


그림 3. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 Au 박막 표면에서의 XPS wide scan 스펙트럼.

Fig. 3. XPS wide scan spectra obtained from the Au thin film surfaces etched as a function of $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

으로 나타난다. 이 결과로부터, Au 박막은 Cl 라디칼에 의한 화학적인 반응과 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링에 의해 효과적으로 식각된다고 판단된다. Au 박막의 최대 식각 속도는 $Cl_2/(Cl_2 + Ar)$ 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 3500 Å/min이었다.[5] $Cl_2/(Cl_2 + Ar)$ 가스 혼합비 변화에 따른 플라즈마 chemistry의 변화가 Au 박막의 식각 속도 영향을 알아보기 위해 OES를 사용하여 Cl 라디칼과 Ar 이온의 상대적인 밀도를 측정하였다. 참고 논문 [6]에 나타난 바와 같이 OES의 빛의 세기는 플라즈마 내의 각 식각 종의 밀도와 비례 관계를 나타내고 있다[6]. 그림 2은 $Cl_2/(Cl_2 + Ar)$ 가스 혼합비 변화에 따른 Cl(436 nm), Cl_2 (257.9 nm)와 Ar (750.4 nm)의 상대적인 방출 세기의 변화를 보여주고 있다. 그림 2에서 보는 바와 같이, Cl_2/Ar 플라즈마에서 Cl_2 가스 첨가량이 0에서 20%까지 증가함에 따라 Cl 원자의 OES 세기는 증가하고 있다. 이는 Ar이 감소함에 따라 플라즈마 내의 전자의 온도가 줄어들게 되고, 그러므로 전자와 Cl_2 분자의 충돌에 의한 Cl 해리율이 감소하게 되지만, Cl_2 의 첨가량이 증가하므로 Cl 원자의 밀도가 증가

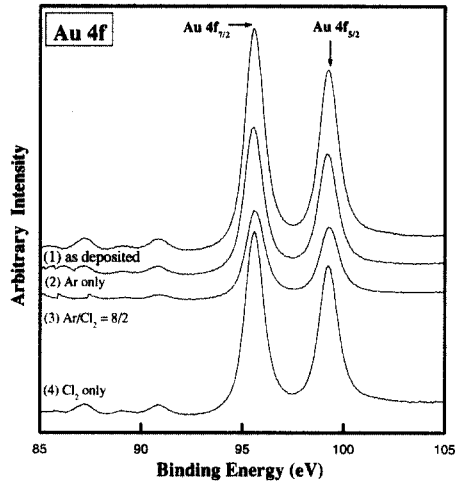


그림 4. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 Au 박막 표면에서의 Au 4f XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. Au 4f XPS narrow scan spectra obtained from the Au thin film surfaces etched as a function of $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

하게 된다. 결국, Cl_2 가스 첨가량이 0부터 20%까지 증가함에 따라 Cl 원자의 밀도가 증가함으로 인하여 Cl 원자의 OES 세기가 증가하게 된다. 그러나, Cl_2 가스 첨가량이 20% 이상 증가함에 따라 Cl 원자의 OES 세기는 감소하고 있다. 이는 계속되는 Cl_2 첨가에 따른 Ar의 감소로 인하여 Cl_2 분자에서 Cl 원자로 해리되는 정도가 감소하기 때문이다[7].

Ar/Cl_2 가스에 따라 식각된 Au 박막의 표면에서 화학적 결합상태를 고찰하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. 그림 3은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비 변화에 따라 식각된 Au 박막의 XPS wide scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3에서 보는 바와 같이, Ar/Cl_2 플라즈마로 식각된 Au 박막 표면에서 Cl 2p, Au 4f 및 C 1s 피크들이 나타난다. 이 피크들은 Ar/Cl_2 플라즈마로 Au 박막을 식각하는 동안 형성된다는 것을 나타낸다.

그림 4는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비 변화에 따라 식각된 Au 박막 표면의 Au 4f XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4에서 보는 바와 같이, 식각된 Au 4f 스펙트럼은 각각 95.6 eV, 99.3 eV에서 Au 4f_{7/2}와 Au 4f_{5/2} 두 개의 피크로 나타난

다. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비가 증가함에 따라 Au 4f 피크들이 감소하고 있으나, Cl_2 가스만으로 식각된 Au 4f 피크들은 Ar 가스만으로 식각된 경우보다 더 크게 나타났다. 이 결과로부터 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 Au 4f 피크들이 가장 낮은 것으로 보아 Au 박막이 Cl 라디칼과의 화학적으로 반응하고 Ar 이온의 물리적인 스퍼터링에 의해 효과적으로 식각된다고 판단된다.

그림 5는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비 변화에 따라 식각된 Au 박막 표면의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 5에서 보는 바와 같이, Cl 2p_{3/2} 와 Cl 2p_{1/2} 피크가 각각 206.1, 207.5 eV 결합 에너지에서 나타나고 있다. 그러나, Ar/ Cl_2 플라즈마로 식각된 Au 박막 표면의 Cl 2p 영역에서 새로운 피크들이 나타난다.[8][9] 그 피크들은 Au-Cl의 화학적 결합으로 각각 200.2와 201.6 eV 결합 에너지에서 나타났다. XPS 분석 결과, 식각된 Au 박막 표면에서 Au와 Cl의 화학적 결합이 존재하였고, Au-Cl의 결합은 Ar 이온 충격에 의해 쉽게 제거되어지는데, $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2 이상 증가하면 상대적으로 Ar 밀도가 적어져 표면에서 제거되지 못한 Au-Cl 결합이 존재하므로

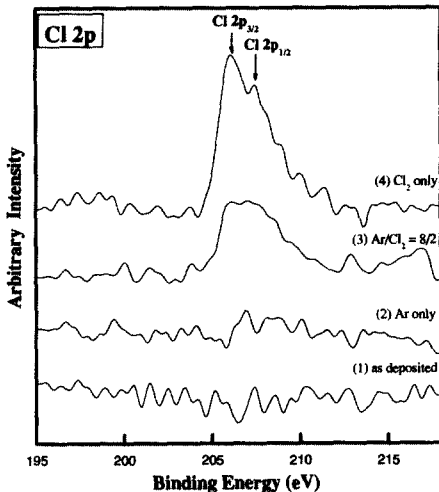


그림 5. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 Au 박막 표면에서의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5. Cl 2p XPS narrow scan spectra obtained from the Au thin film surfaces etched as a function of $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

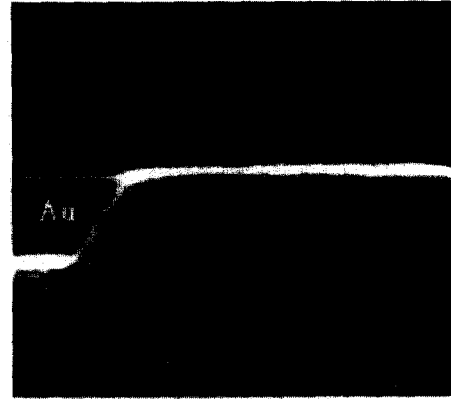


그림 6. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 식각된 Au 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 6. SEM photograph of Au thin film surfaces etched with $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio of 0.2.

식각 속도는 감소하고 있다고 판단되어진다.

그림 6에서 보는 바와 같이 0.5 μm 라인 패턴을 가지는 Au의 식각 단면은 약 65° 정도의 기울기를 보였다. 그러나, Gbit DRAM에서의 적용을 위해서 식각 단면은 약 80° 이상이어야 한다. 앞으로 좀 더 수직한 식각 단면을 얻기 위한 연구가 필요하겠다.

4. 결론

Au 박막을 유도 결합 플라즈마 장비에서 Ar/ Cl_2 가스 플라즈마를 이용하여 식각하였다. Au 박막의 최대 식각 속도는 rf 전력이 700 W, 직류 바이어스 전압은 -150 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 총 가스 유량은 20 sccm, 기판 온도는 30 °C, 및 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 3500 Å/min이었다. XPS 분석 결과, 식각된 Au 박막 표면에 Au와 Cl의 화학적 반응으로 Au-Cl 화합물이 존재하였고, 이 화합물은 Ar 이온 충돌에 의해 효과적으로 제거되는 것을 확인하였다. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 식각된 Au 박막의 SEM 단면 사진에서 약 65° 정도의 기울기를 보였다.

참고 문헌

[1] D. S. Wu, N. H. Kuo, F. C. Liao, R. H.

- Hornig, and M. K. Lee, "Etching of platinum thin films in an inductively coupled plasma" *Applied Surface Science*, Vol. 169-170, p. 638, 2001.
- [2] H. Ohtake, S. Samukawa, H. Oikawa, and Y. Nashimoto, "Enhancement of reactivity in Au etching by pulse-time-modulated Cl₂ plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, Part 1, p. 2311, 1998.
- [3] R. M. Ranade, S. S. Ang, and W. D. Brown, "Reactive ion etching of thin gold films", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, p. 3676, 1993.
- [4] F. T. Aldridge, "High speed anisotropic reactive ion etching of gold films", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, p. 1563, 1995.
- [5] 신성욱, 김창일, 장의구, "OES를 이용한 SBT 박막의 식각 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 3호, p. 185, 2001.
- [6] J. K. Jung and W. J. Lee, "Dry etching characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ films in CF₄ and Cl₂/CF₄ inductively coupled plasmas", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, Part 1, p. 1408, 2001.
- [7] N. C. M. Fuller, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, "Electron temperature of inductively coupled Cl₂-Ar plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 20(1), p. 170, 2002.
- [8] 민병준, 김창일, 장의구, "유도 결합 플라즈마를 이용한 YMnO₃ 박막의 건식 식각 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 2호, p. 93, 2001.
- [9] 김창일, 권광호, "ICP에 의한 BCl₃/Cl₂ 플라즈마 내에서 Pt 박막의 식각 특성", *전기전자재료학회 논문지*, 11권, 10호, p. 804, 1998.