

## Ar/CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 유도 결합 플라즈마에 의한 gold 박막의 식각특성

김남규, 장윤성, 김동표, 김창일, 장의구, 이병기\*

중앙대학교, 인천기능대학\*

### Etching characteristics of gold thin films using inductively coupled Ar/CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> plasma

Nam-Kyu Kim, Yun-Seong Chang, Dong-Pyo Kim, Chang-II Kim, Eui-Goo Chang, Byeong-Ki Lee\*

Chungang Univ., Incheon Polytec.\*

#### Abstract

In this study, the etching of Au thin films have been performed in an inductively coupled CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar plasma. The etch properties were measured as the CF<sub>4</sub> adds from 0 % to 30 % to the Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub> + Ar) gas mixing ratio of 0.2. Other parameters were fixed at a rf power of 700 W, a dc bias voltage of 150 V, a chamber pressure of 15 mTorr, and a substrate temperature of 30°C. The highest etch rate of the Au thin film was 370 nm/min at a 10 % additive CF<sub>4</sub> into Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub> + 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. From x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, the intensities of Au peaks are changed. There is a chemical reaction between Cl and Au. Au-Cl is hard to remove on the surface because of its high melting point and the etching products can be sputtered by Ar ion bombardment. We obtained the cleaned and steep profile.

**Key Words:** Au, Etching, Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar, ICP, XPS

#### 1. 서 론

Au 박막은 높은 도전율, 화학적인 비활성 및 electromigration에 대한 높은 저항성 때문에 고유 전율 커패시터와 화합물 반도체 소자의 전극으로 널리 사용되어진다.[1] 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.[2][3]

본 논문에서는 Au 박막을 ICP (inductively coupled plasma) 식각 장치를 사용하여 Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 가스 혼합비를 변화시키면서 식각하였으며,

Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/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 논문에 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 : H<sub>2</sub>O 용액에서 화학적으로 식각하였다. Au 박막은 산소 분위기에서 Au target(순도=99.99 %)을 사용하여 RF 스

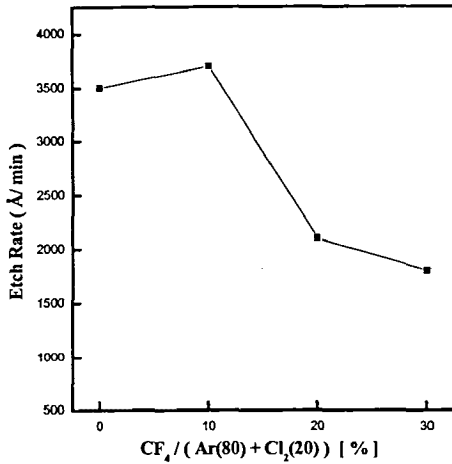


그림 1. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따른 Au 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 1. Etch rates of Au and gas selectivities of Au as a function of CF<sub>4</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) gas mixing ratio.

퍼터링 방법으로 실리콘 기판 위에 증착시켰다. RF 스퍼터링 시스템은 4인치 마그네트론 스퍼터링 소스를 장착하였으며, 스퍼터링 소스와 기판사이의 거리는 약 6 cm이다. RF 전력과 반응로 압력은 각각 100 W와 5 mTorr로 고정시켰다. 기판은 접지하였으며 기판 온도는 가스 전도 가열 (gas conduction heating) 방식을 사용하여 실온(27 °C)으로 고정시켰다. 산소 분압비는 O<sub>2</sub>(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 Cl<sub>2</sub>/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. Cl<sub>2</sub>/Ar의 가스 혼합비에 따른 식각 특성에 관하여 실험하

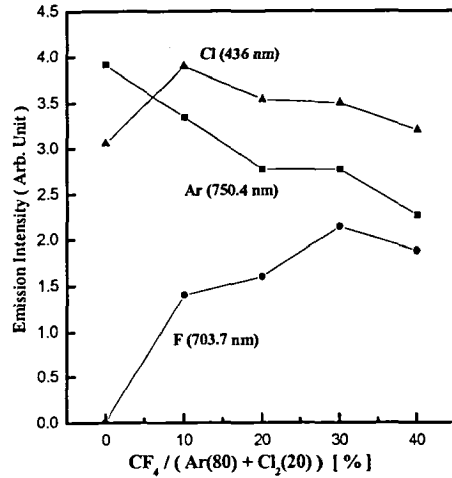


그림 2. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 Cl 라디칼, F 라디칼과 Ar 이온의 방출 세기.

Fig. 2. Optical emission intensities of Cl, F, and Ar as a function of CF<sub>4</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) gas mixing ratio.

였고, 이에 대한 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 NANOTEK사의 NTS-U101 OES (optical emission spectroscopy) 장비를 이용하여 플라즈마를 진단하였다. VG Microtech사의 XPS (ESCA 200)를 이용하여 식각 전후 Au 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al Kα(1486.6 eV) 방사를 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 Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/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 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가에 따른 Au 박막의 식각 속도를 나타낸 것이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 CF<sub>4</sub> 혼합 비율

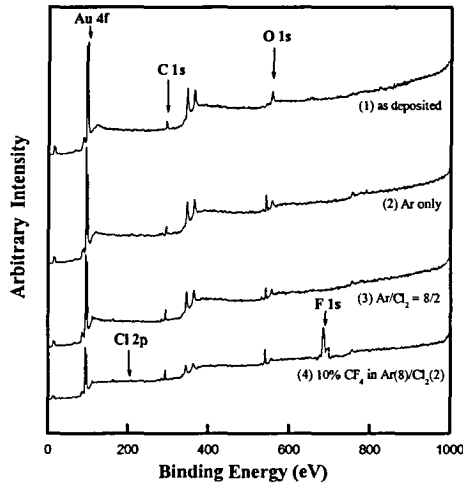


그림 3. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 식각된 Au 박막 표면에서의 XPS wide scan 스펙트럼.

Fig. 3. XPS wide scan spectra obtained from the Au thin film surfaces etched as a function of CF<sub>4</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) gas mixing ratio.

이 10%까지는 Au 박막의 식각 속도는 증가하지만, CF<sub>4</sub> 비율이 10%보다 높아질수록 식각 속도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 결과로부터, Au 박막은 Cl, F 라디칼에 의한 화학적인 반응과 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링에 의해 효과적으로 식각된다고 판단된다. Au 박막의 최대 식각 속도는 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합에 CF<sub>4</sub> 첨가비가 10%인 조건에서 3500 Å/min이었다.[4] Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가에 따른 플라즈마 chemistry의 변화가 Au 박막의 식각속도 영향을 알아보기 위해 OES를 사용하여 Cl 라디칼과 Ar 이온의 상대적인 밀도를 측정하였다. 참고 논문[5]에 나타난 바와 같이 OES의 빛의 세기는 플라즈마 내의 각 식각 종의 밀도와 비례 관계를 나타내고 있다.[5] 그림 2은 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가에 따른 Cl(436 nm), F(703.7 nm)와 Ar(750.4 nm)의 방출 세기의 변화를 보여주고 있다. Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가가 0%에서 10%까지 증가함에 따라 Cl 라디칼의 방출 세

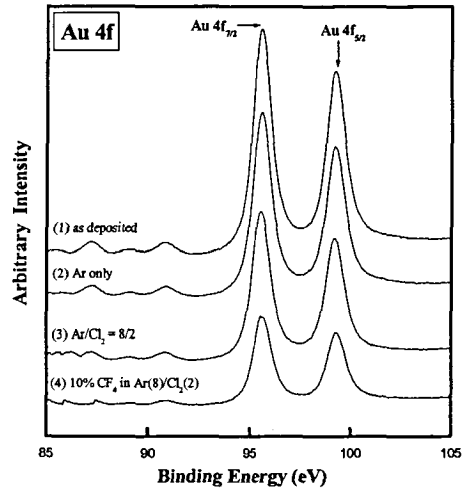


그림 4. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 식각된 Au 박막 표면에서의 Au 4f XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. Au 4f XPS narrow scan spectra obtained from the Au thin film surfaces etched as a function of CF<sub>4</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) gas mixing ratio.

기는 급격히 증가하여 최고점에 도달하고, 반면에 F 라디칼과 Ar 이온의 세기는 급격히 줄어든다. 이 결과는 Cl<sub>2</sub> 분자의 해리가 증가하여 Cl 라디칼의 방출 세기가 증가하고 있다고 판단된다. 그러나, Cl<sub>2</sub> 첨가가 10%를 초과하면 Cl 라디칼 세기는 줄어 들고 있는데, 그 이유는 Ar 원자의 상대적인 감소에 기인하는 것으로 판단된다.[6]

Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 가스에 따라 식각된 Au 박막의 표면에서 화학적 결합상태를 고찰하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. 그림 3은 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가에 따라 식각된 Au 박막의 XPS wide scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3에서 보는 바와 같이, Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마로 식각된 Au 박막 표면에서 Cl 2p, Au 4f 및 C 1s 피크들이 나타난다. 이 피크들은 Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마로 Au 박막을 식각하는 동안 형성된다는 것을 나타낸다. 그림 4는 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가함에 따라 식각된 Au 박막 표면의 Au 4f XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다.

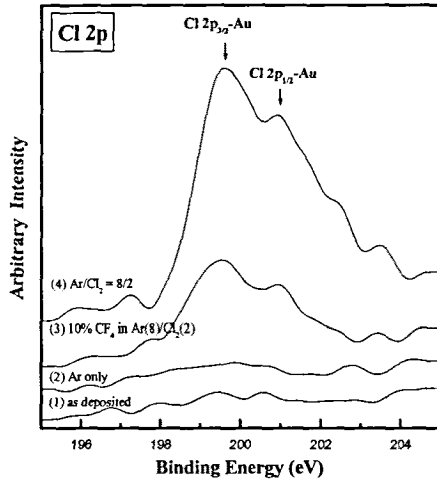


그림 5. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 식각된 Au 박막 표면에서의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5. Cl 2p XPS narrow scan spectra obtained from the Au thin film surfaces etched as a function of CF<sub>4</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) gas mixing ratio.

그림 4에서 보는 바와 같이, 식각된 Au 4f 스펙트럼은 각각 95.6 eV, 99.3 eV에서 Au 4f<sub>7/2</sub>와 Au 4f<sub>5/2</sub> 두 개의 피크로 나타난다. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합에 CF<sub>4</sub> 첨가함에 따라 Au 4f 피크들이 감소하고 있으나, Cl<sub>2</sub> 가스만으로 식각된 Au 4f 피크들은 Ar 가스만으로 식각된 경우보다 더 크게 나타났다. 이 결과로부터 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합에 CF<sub>4</sub> 첨가비가 10 % 인 조건에서 Au 4f 피크들이 가장 낮은 것으로 보아 Au 박막이 Cl 라디칼과의 화학적으로 반응하고 Ar이온의 물리적인 스퍼터링에 의해 효과적으로 식각된다고 판단된다. 그림 5는 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가에 따라 식각된 Au 박막 표면의 Cl2p XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 5에서 보는 바와 같이, Cl 2p<sub>3/2</sub>와 Cl 2p<sub>1/2</sub> 피크가 각각 206.1, 207.5 eV 결합 에너지에서 나타나고 있다. 그러나, Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마로 식각된 Au 박막 표면의 Cl 2p 영역에서 새로운 피크들이 나타난다.[7][8] 그 피크들은 Au-Cl의 화

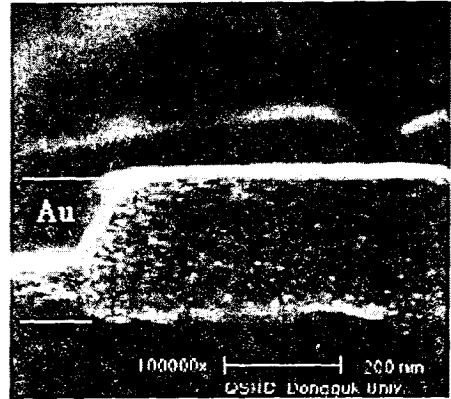


그림 6. CF<sub>4</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 식각된 Au 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 6. SEM photograph of Au thin film surfaces etched with CF<sub>4</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) gas mixing ratio of 0.2.

학적 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, Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합에 CF<sub>4</sub> 첨가비가 10 % 이상 증가하면 상대적으로 Ar 밀도가 적어져 표면에서 제거되지 못한 Au-Cl 결합이 존재하므로 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 Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 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 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가 10 %인 조건에서 3700 A/min이었다. XPS 분석 결과, 식각된 Au 박막 표면에 Au와 Cl의 화학적 반응으로 Au-Cl 화합물이 존재하였고, 이 화합

물은 Ar 이온 충돌에 의해 효과적으로 제거되는 것을 확인하였다. Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가 10 %인 조건에서 식각된 Au 박막의 SEM 단면 사진에서 약 65° 정도의 기울기를 보였다.

### 참고 문헌

- [1] H. Ohtake, S. Samukawa, H. Oikawa, and Y. Nashimoto, "Enhancement of Reactivity in Au Etching by Pulse-Time-Modulated Cl<sub>2</sub> Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, Part 1, p. 2311, 1998.
- [2] 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.
- [3] F. T. Aldridge, "High Speed Anisotropic Reactive Ion Etching of Gold Films", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, p. 1563, 1995.
- [4] 신성욱, 김창일, 장의구, "OES를 이용한 SBT 박막의 식각 특성 연구", *전기전자재료 학회 논문지*, 14권, 3호, p. 185, 2001.
- [5] J. K. Jung, W. J. Lee, "Dry Etching Characteristics of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films in CF<sub>4</sub> and Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> Inductively Coupled Plasmas", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, Part 1, p. 1408, 2001.
- [6] N. C. M. Fuller, V. M. Donnelly, I. P. Herman, "Electron temperature of inductively coupled Cl<sub>2</sub>-Ar plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A* Vol. 20(1), p. 170, 2002.
- [7] 민병준, 김창일, 장의구, "유도 결합 플라즈마를 이용한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 건식 식각 특성 연구", *전기전자재료학회 논문지*, 14권, 2호, p. 93, 2001.
- [8] 김창일, 권광호, "ICP에 의한 BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마 내에서 Pt 박막의 식각 특성", *전기전자재료학회 논문지*, 11권, 10호, p. 804, 1998.