

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

### Etching Characteristics of Gold Thin Films using Inductively Coupled CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar Plasma

장운성, 김동표, 김창일\*, 장의구

(Yun-Seong Chang, Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim\*, and Eui-Goo Chang)

#### Abstract

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 rates were measured as CF<sub>4</sub> contents added from 0 to 30 % to Cl<sub>2</sub>/Ar plasma, of which gas mixing ratio was fixed at 20%. Other parameters were fixed at an 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 3700 Å/min at a 10 % additive CF<sub>4</sub> into Cl<sub>2</sub>/Ar plasma. The surface reaction of the etched Au thin films was investigated using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. XPS analysis indicated that Au reacted with Cl and formed Au-Cl, which is hard to remove on the surface because of its high melting point. The etching products could be sputtered by Ar ion bombardment.

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

#### 1. 서론

Al, Au 및 Pt로 만들어진 금속 전극이 초고집적 회로 (ULSI: ultra large-scale integrated circuit)를 가지는 소자를 제작하기 위하여 이용되어 왔다. 이중 Au 박막은 높은 화학적인 비활성 및 electromigration에 대한 높은 저항성 때문에 고유전율 커패시터와 화합물 반도체 소자의 전극으로 널리 사용되어왔다[1]. 또한, 강유전체 세라믹을 이용한 위상 배열 안테나 소자의 전극 물질로 Au가 사용되고 있다. 이러한 소자들이 마이크로 이하로 미세해짐에 따라 Au 박막의 패턴 형성이 필수적이나, 반응성이온식각을 이용한 Au 식각에서 비휘발성 식각 부산물을 형성하기 때문에 낮은 속도와 감광막에 대한 선택비가 낮으며, 측벽에 식각된 Au가 재증착하

는 문제점이 있다[2,3]. 그러므로 식각 속도와 재증착 문제를 해결하기 위한 새로운 식각 방법이 필요하다. Cl<sub>2</sub>/Ar 유도 결합 플라즈마 (ICP; inductively coupled plasma)를 이용한 Au의 식각 실험에서 20%의 Cl<sub>2</sub>가 첨가된 경우 3500 Å/min의 최대 식각 속도를 얻었으며, 측벽에 식각 부산물이 재증착하는 문제를 해결 할 수 있었으나, 식각 기율이 낮았다. 이는 감광막에 대한 식각 선택비가 낮았기 때문으로 판단된다[4].

본 논문에서는 Cl의 원자 밀도를 증가시키고, 감광막의 측벽에 폴리머를 형성하여 식각 기율을 향상시키기 위하여 CF<sub>4</sub> 가스를 Cl<sub>2</sub>/Ar 첨가하여 Au 박막을 ICP 식각 장치를 이용하여 식각 하였다. CF<sub>4</sub> 가스첨가에 따른 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마내의 F, Cl 원자 및 Ar 이온의 부피 밀도의 변화를 OES (optical emission spectroscopy)를 이용하여 진단하였다. 또한, 식각된 Au 박막의 화학조성의 변화는 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)와 SIMS (secondary ion mass spectrometer) 사용하여 관찰 하였다.

\* : 중앙대학교 전기전자공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221,  
FAX: 02-812-9651,

Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr

2002년 10월 28일 접수, 2003년 2월 25일 1차 심사완료  
2003년 3월 27일 최종 심사완료

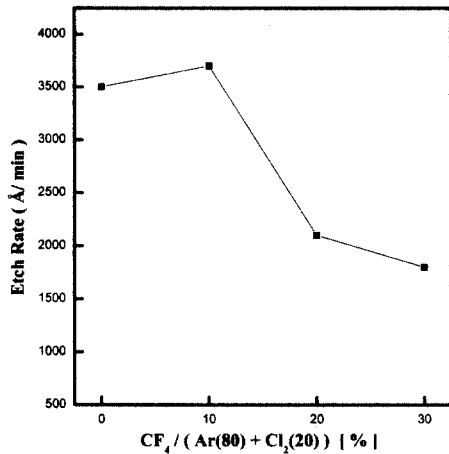


그림 1. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따른 Au 박막의 식각 속도 및 선택비.

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.

## 2. 실험

본 실험에 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 증착 전에 1:10의 HF : H<sub>2</sub>O 용액에서 화학적 식각을 수행하였다. Au 박막은 실리콘 기판 위에 Au target(순도=99.99%)을 사용하여 산소 분위기에서 RF 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 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 접지를 하였고, 기판 온도는 가스 전도 가열(gas conduction heating) 방식을 사용하여 실온(27 °C)으로 고정하였다. 산소 분압비는 O<sub>2</sub>(20%)/Ar(80%)로 고정시켰다. Au 박막 증착 후에 전기적인 특성을 개선하기 위하여 산소 분위기 아래에서 30분 동안 600 °C로 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 측

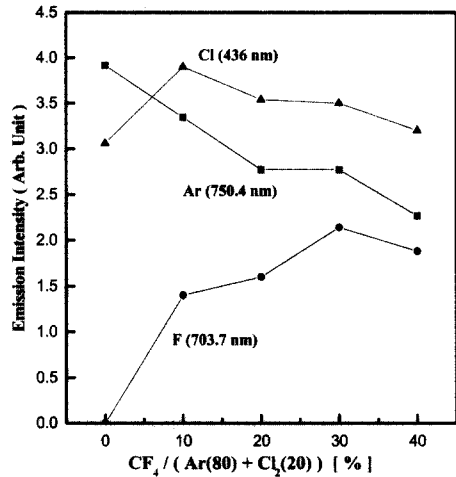


그림 2. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 Cl 라디칼, F 라디칼과 Ar 이온의 방출 세기.

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.

정하였다. 이와 같이 준비된 Au 박막의 플라즈마 식각은 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> /Ar 가스를 이용하여 유도 결합 플라즈마(ICP)장비에서 식각을 수행하였다. 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 고정하였다. Cl<sub>2</sub>/Ar의 가스 혼합비에 따른 식각 속도의 변화를 관찰하였고, 가스혼합비의 변화가 식각 속도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 NANOTEK사의 NTS-U101 OES 장비를 이용하여 플라즈마내의 Ar과 Cl 원자의 부피밀도의 변화를 관찰하였다. 식각 전후 Au 박막의 표면의 조성의 변화를 VG Microtech사의 XPS(ESCA 200)를 이용하여 관찰하였다. 이때 사용된 XPS 장비의 광원은 250 watts의 Al Kα(1486.6 eV) 방사 에너지를 가지고 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

Au 박막은 Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 가스를 이용하여 유도 결합 플라즈마 식각장치에서 식각 하였다. 이때 식각 공정 변수는 rf 전력을 700 W, 직류 바이어스 전압

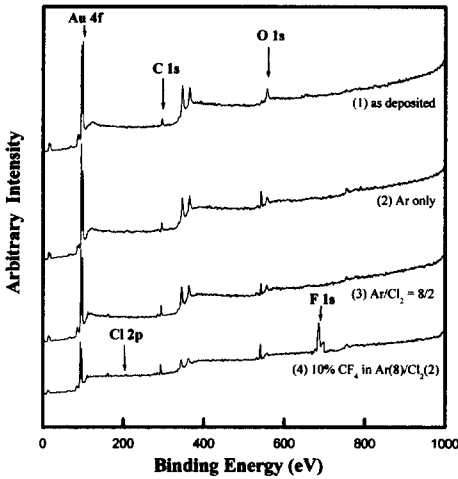


그림 3. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 식각된 Au 박막 표면에서의 XPS wide scan 스펙트럼.

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.

은 -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 나타내고 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 CF<sub>4</sub> 혼합 비율이 10 %까지는 Au 박막의 식각 속도는 3500 Å/min에서 3700 Å/min으로 증가하였다. 이 결과는 아래 OES 분석에서 설명하는 바와 같이 10%의 CF<sub>4</sub> 첨가함에 따라 Cl 원자의 부피 밀도가 증가하였기 때문으로 판단된다. 그러나, CF<sub>4</sub> 비율이 10 %보다 높아질수록 식각 속도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 AuF<sub>3</sub> (>300 °C)의 녹는점이 AuCl<sub>3</sub> (>160 °C) 보다 높기 때문에 Au 박막표면에 AuF<sub>3</sub> 잔류층을 형성하고, 이에 따라 Au의 식각 속도가 감소하는 것으로 판단된다. 이 결과로부터 Au 박막은 Cl 원자에 의한 화학적인 반응과 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링에 의해 효과적으로 식각 된다고 판단된다[5]. Au 박막의 최대 식각 속도는 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합에 CF<sub>4</sub> 첨가비가 10 %인 조건에서 3700 Å/min이었다.

Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가에 따른 플라즈마 chemistry의 변화가 Au 박막의 식

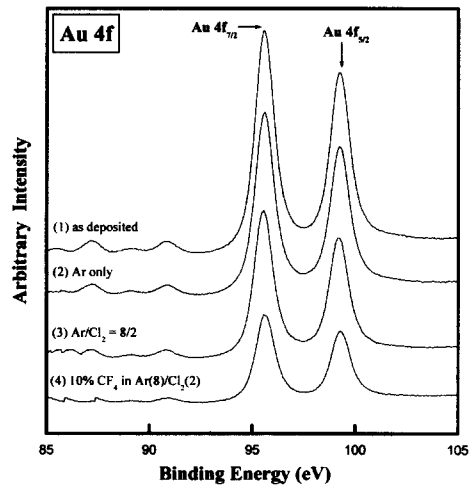
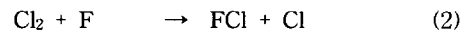
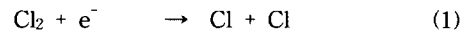


그림 4. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 식각된 Au 박막 표면에서의 Au 4f XPS narrow scan 스펙트럼.

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.

각속도 영향을 알아보기 위해 OES를 사용하여 Cl 원자와 Ar 이온의 상대적인 밀도를 측정하였다. 참고 문헌 [6]에서 설명한 바와 같이 OES의 빛의 세기는 플라즈마 내의 각 식각 종의 밀도와 비례 관계가 있으며, CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에서 Cl 원자는 다음 반응에 의하여 형성된다[6].



CF<sub>4</sub> 가스를 첨가함에 따라 다음 반응 (2)과 (3)에 의하여 Cl의 원자 밀도가 증가하게 된다.

그림 2는 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 나타내고 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 세기는 급격히 증가하여 최고점에 도달하고, 반면에

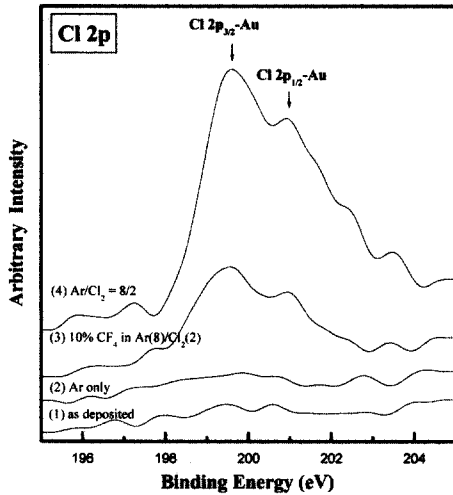


그림 5. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스에 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 식각된 Au 박막 표면에서의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

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.

F 원자와 Ar 이온의 세기는 급격히 줄어든다. 이 결과는 Cl<sub>2</sub> 분자의 해리가 증가하여 Cl 원자의 방출 세기가 증가하고 있다고 판단된다. 그러나, CF<sub>4</sub> 첨가가 10 %를 초과하면 Cl 라디칼 세기는 줄어들고 있다. 이는 CF<sub>4</sub> 첨가량이 증가함에 식 (4)의 반응식과 같이 다시 Cl 원자가 결합하기 때문으로 판단된다[7].



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, Au 4f와 Cl 2p, F 1s 및 C 1s 피크들이 Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마로 식각된 Au 박막 표면에서 나타나고 있으며, 이 피크들은 Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마에서 Au 박막이 식각 되는 동안 형성된다는 것을 확인하였다.

Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 가스에 따라 식각된 Au 박막의 표면에서 화학적 결합상태를 고찰하기 위하여 XPS narrow scan 분석을 수행하였다.

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 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 식각 된다고 판단된다.

그림 5는 Ar/(Ar+Cl<sub>2</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 CF<sub>4</sub> 첨가에 따라 식각된 Au 박막 표면의 Cl 2p 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 206.1와 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[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, Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합에 CF<sub>4</sub> 첨가비가 10 %이상 증가하면 상대적으로 Ar 밀도가 적어져 표면에서 제거되지 못한 Au-F 결합에 의하여 Au의 식각 속도가 감소된다고 판단된다.

#### 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 Å/min이었다. OES 분석결과 10% CF<sub>4</sub> 첨가에 따라 Cl 원자의 원자 밀도가 증가하였기 때문에 Cl 원자의 방출 세기가 최대이었다. XPS 분석 결과, 식각된 Au 박막 표면에서 Au-Cl 화합물이 존재를 확인하였고, 10% CF<sub>4</sub> 첨가 조건에서 Au 피크의 세기가 가장 작으므로,

Au-Cl 화합물이 Ar 이온 충돌에 의해 효과적으로 제거된다고 판단된다.  $CF_4/Cl_2/Ar$  플라즈마에서 Au-F 화합물의 효과적인 제거가 식각 속도를 결정하는 요소임을 확인하였다.

### 참고 문헌

- [1] H. Ohtake, S. Samukawa, H. Oikawa, and Y. Nashimoto, "Enhancement of reactivity in Au etching by pulse-time-modulated  $Cl_2$  plasma", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, No. 4B, 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, No. 12, p. 3676, 1993.
- [3] F. T. Aldridge, "High speed anisotropic reactive ion etching of gold Films", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 5, p. 1563, 1995.
- [4] 장윤성, 김동표, 김창일, 장의구, 이수재, "Cl<sub>2</sub>/Ar 유도 결합 플라즈마에 의한 gold 박막의 식각 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 12호, p. 1011, 2002.
- [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)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, No. 3A, p. 1408, 2001.
- [7] D. P. Kim and C. I. Kim, "Etching characteristics of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films in a Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar plasma", J. Korean Phys. Soc., Vol. 41, No. 4, p. 439, 2002.
- [8] 민병준, 김창일, 장의구, "유도 결합 플라즈마를 이용한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 건식 식각 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 2호, p. 93, 2001.
- [9] 김창일, 권광호, "ICP에 의한 BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마 내에서 Pt 박막의 식각 특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 804, 1998.