

## 유도결합형 BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마를 이용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 식각 특성

김용근<sup>1</sup>, 권광호<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 고려대학교 제어계측공학과

### A Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Etching Characteristics Using Inductively Coupled BCl<sub>3</sub>/Ar Plasma

Youngkeun Kim<sup>1</sup> and Kwang-Ho Kwon<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Control and Instrumentation Engineering, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea

(Received March 2, 2011; Revised March 25, 2011; Accepted May 11, 2011)

**Abstract:** In this study, the etching characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films were investigated using an ICP (inductively coupled plasma) of BCl<sub>3</sub>/Ar gas mixture. The etch rate of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films as well as the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etch selectivity were measured as functions of BCl<sub>3</sub>/Ar mixing ratio (0~100% Ar) at a constant gas pressure (10 mTorr), total gas flow rate (40 sccm), input power (800 W) and bias power (100 W). The behavior of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etch rate was shown to be quite typical for ion-assisted etch processes with a dominant chemical etch pathway. To analyze the etching mechanism using DLP (double langmuir probe), OES (optical emission spectroscopy) and surface analysis using XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) were carried out.

**Keywords:** Etch characteristic, OES, ICP, XPS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 1. 서 론

급격한 현대사회에서 다양한 정보 기억 장치 및 각종 휴대용 정보기기의 수요가 증대하고 있으며, 또한 고속화, 고집적화 및 절전화가 가능하며 저장된 정보가 휘발되지 않는 박막형 강유전체 메모리 반도체 소자에 대한 많은 연구가 진행되고 있다 [1,2]. 그 중에서도 강유전체 물질인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 기존에 SiO<sub>2</sub> 보다 높은 유전상수(~10), 높은 밴드갭(~6.5 eV) 낮은 누설전류 등의 장점을 가지고 있으며, 이 물질은 메모리소자 뿐만 아니라 액정 표시장치(LCD), 발광소자(LED) 등 많은 응용 분야를 가지고 있다 [3,4].

최근에 메모리 소자는 나노사이즈의 공정기술을 바탕으로 제작되고 있다 [5]. 이러한 메모리 소자의

절연층에 사용되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 패턴의 전사를 정확하게 하기 위해서는 정밀한 식각공정이 필요하다. 그러므로 식각 메커니즘의 연구가 되어야 하며, 이를 바탕으로 하여 식각 기술의 최적화가 되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 플라즈마를 이용하여 식각하였고 또한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 하드 마스크로 사용되는 SiO<sub>2</sub>의 식각 선택비를 조사하였다.

또한 식각 메커니즘을 규명하기 위해 DLP (double langmuir probe) 및 OES (optical emission spectroscopy) 을 이용하여 플라즈마 진단을 수행하여 플라즈마 내의 하전입자와 라디칼의 거동을 조사 하였으며, XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통하여 식각 메커니즘을 분석하였다.

a. Corresponding author; kwonkh@korea.ac.kr

**2. 실험 방법**

본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 SiO<sub>2</sub> 위에 O<sub>2</sub> 와 트리메틸 알루미늄 (trimethylaluminum)을 공정가스로 이용하여 PEALD (plasma enhanced atomic layer deposition) 장비를 사용하여 약 290(nm)를 증착 하였으며 그 위에 식각 실험 중 하드마스크로 사용 되는 SiO<sub>2</sub>는 O<sub>2</sub> 가스를 공정 가스로 화학기상증착 (chemical vapor deposition, CVD) 를 이용하여 약 300(nm) 성장하였다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 식각하기 위해 고진공 하에서 고밀도 플라즈마를 형성하는 ICP (inductively coupled plasma) 식각 장비를 사용하였다 [6]. 플라즈마 생성을 위해 챔버 상부에 유도 코일이 5번 감겨져 있으며 13.56 MHz의 RF 전원이 인가된다. 또한 하부 층에도 13.65 MHz의 RF 전원이 인가되어 독립적으로 식각될 박막에 수직으로 입사되는 이온의 에너지가 조절된다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 식각 실험 중 공정조건은 압력(p) 10 -mTorr, 총 가스 유량(q) 40 sccm, ICP 파워 800 W 그리고 바이어스파워 100 W로 고정하였으며 BCl<sub>3</sub>/Ar 혼합가스를 사용하여 Ar가스유량을 0~100(%) 로 변화시켰다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막과 하드 마스크 물질인 SiO<sub>2</sub> 의 식각 선택비를 조사하였다. 조사과정에서 사용된 SiO<sub>2</sub> 는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 식각 실험 중 하드마스크로 사용되는 SiO<sub>2</sub>와 같은 조건으로 실리콘(Si) 위에 약 300 (nm) 성장시켰고, 동시에 실험하여 식각 선택비를 조사 하였으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 사용되는 SiO<sub>2</sub> 하드 마스크는 식각 실험 후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 박막의 식각속도를 측정하기 위해 잔여물을 BOE (buffer oxide etchant) 를 사용하여 스트립(strip)하였다.

식각된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막, SiO<sub>2</sub>의 두께는 Tencor Instrument의 alpha step 500 surface profiler를 사용하여 조사하였다. 식각 메커니즘을 도출하기 위하여 DLP (DLP2,000, Plasmart Inc.)를 사용하여 이온 전류 밀도를 조사하였고, BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마 내에서 화학종들의 특성을 조사하기 위하여 OES (FC-UV600-2 JiNYOUNG Inc.) 분석을 하였다. 식각 전후의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 표면분석을 하기 위해 VG scientific의 ESCALab 220-IXL 장비를 사용하여 XPS 분석하였으며 x-ray source로는 Mg Ka 1,253.6(eV)를 이용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

그림 1은 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막과 SiO<sub>2</sub> 의 식각속도 와 negative self dc bias를 나

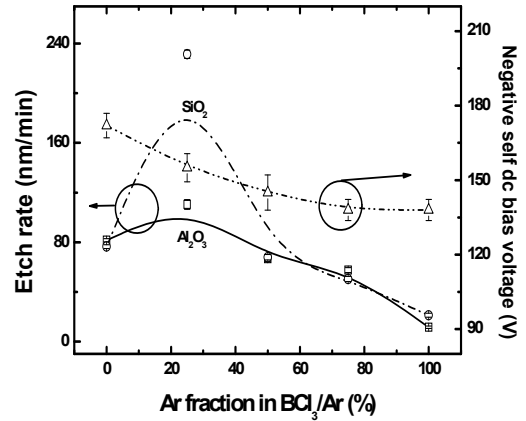


Fig. 1. Etch rate of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, SiO<sub>2</sub> and negative self dc bias voltage as variations of BCl<sub>3</sub>/Ar gas mixing ratio.

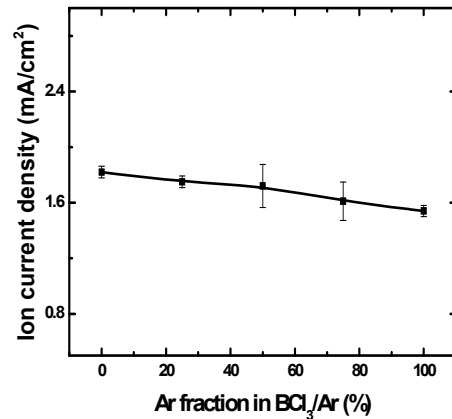


Fig. 2. Measured ion current density as variations of BCl<sub>3</sub>/Ar gas mixing ratio.

타낸 것이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 최대 식각속도는 Ar 가스 혼합비율이 20% 에서 110 (nm/min)이며 그 이후에는 점점 감소하였다. SiO<sub>2</sub>의 경우에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 식각속도와 유사한 경향을 보였다. SiO<sub>2</sub>와의 높은 식각 선택비를 얻기 위해서는 낮은 Ar 유량이 유리함을 보여준다.

Negative self dc bias는 이온들이 기판표면에 충돌할 때의 ion bombardment energy를 알아보기 위해 측정하였다. negative self dc bias는 Ar 가스 비율이

증가함에 따라 (170~130 V)까지 감소하였다. BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마 특성이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 식각속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 DLP를 사용하였다.

그림 2는 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합에서 Ar 가스의 비율이 증가함에 따른 이온 전류 밀도를 나타낸 것이다. Ar 가스 유량이 증가함에 따라 (1.82~1.54 mA/cm<sup>2</sup>)까지 감소하였다. 이것은 BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마의 이온 전류 밀도가 감소함을 알 수 있으며 이에 따라 주 식각 메커니즘이 물리적, 화학적 식각이 아니라 이온보조 식각 메커니즘이라 추론할 수 있다. 우리는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 식각 속도에 중요한 활성종인지 알아보기 위해 OES에서 광세기 변화를 Cl 과 Ar 라디칼의 광세기 변화를 조사하였다.

그림 3은 Cl (754 nm)과 Ar(706 nm)의 방출 광세기의 변화를 나타낸 것이다 [7]. BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비에서 Ar 가스 비율이 증가함에 따라 Cl 라디칼 광세기는 증가하였으며 이후에는 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 원인은 Ar 가스의 첨가로 인하여 Ar 원자는 Cl<sub>2</sub> 원자의 해리를 활성화시키는 것으로 사료되며 [8], Ar 가스비율에 증가함에 따라 Ar 라디칼의 광세기는 증가하였다. Cl 라디칼의 광세기와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 식각속도는 유사한 경향을 보였다 (그림 1). 가스 혼합비중 Ar 100% 비율에서는 화학 반응 없이 Ar라디칼 및 이온의 스퍼터링에 의한 물리적 식각 효과만 있게 되어 식각 속도가 가스혼합비중에서 가장 낮은 것으로 해석된다. 따라서 우리는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 식각속도와 플라즈마 진단인 OES 및 DLP를 분석한 결과, 주 식각 메커니즘은 이온보조 식각 메커니즘이라 해석할 수 있다.

BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 식각 실험 중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 표면에 형성되는 식각 부산물은 AlCl<sub>3</sub>(465.6 K)로써 다른 AlF<sub>3</sub>(2473 K) 보다 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 그래서 일반적으로 알루미늄(Al)은 Cl 및 Cl<sub>2</sub> 반응성 라디칼 및 이온으로 상온에서 식각이 쉽게 가능하다 [9].

그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 Al 과 O 사이의 강한 결합력{Al-O (511±3 KJ/mol)}를 가지고 있다 [10]. 그러므로 자발적으로 Cl 원자가 Al-O 결합에 침투하지 못하며 침투하기 위해서는 ion bombardment energy가 필요하다.

우리는 그림 1에서 ion bombardment energy가 Ar 유량이 증가함에 따라 감소하는 것을 조사하였다. 이와 같은 현상이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막표면 미치는 영향을 알아보기 위하여 XPS 분석을 하였다.

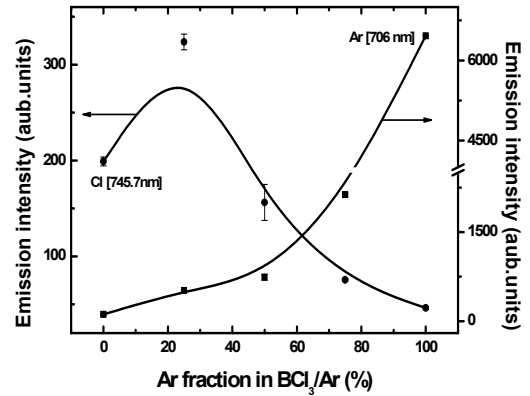


Fig. 3. Intensity of Cl (754 nm), BCl (272nm) and Ar (706 nm) as variations of BCl<sub>3</sub>/Ar mixing ratio.

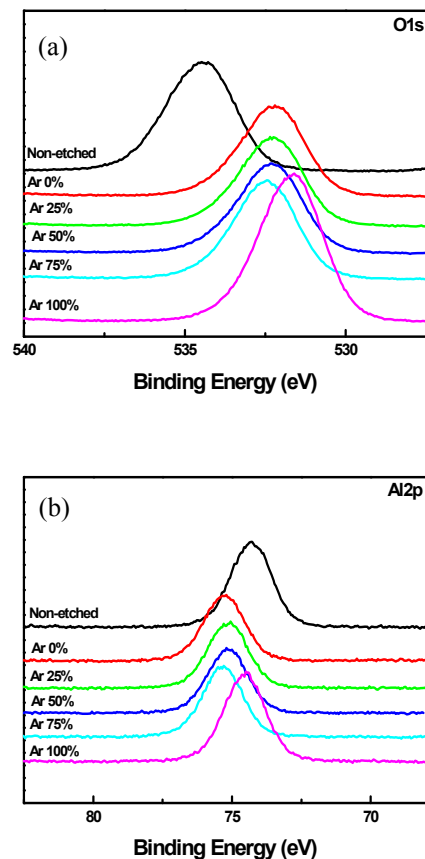


Fig. 4. XPS spectra (a)Al2p and (b)O1s as variations of BCl<sub>3</sub>/Ar gas mixing ratio.

그림 4(a)는 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비에 따른 O1s 스펙

트럼을 보여준다. 그림 4(a)를 보면 식각 전의  $Al_2O_3$  박막의 Al-O 결합력은 534.4(eV) 이다 [11]. Ar 가스 유량이 증가함에 따라 Al-O 결합은 낮은 결합력으로 이동함을 알 수 있다.

그림 4(b)는  $BCl_3/Ar$  가스 혼합비에 따른  $Al2p$  스펙트럼을 보여준다. 식각 전의  $Al_2O_3$  박막의  $Al2p$ 는 74.3(eV) 의 결합력을 가지고 있다 [11]. Ar 가스 유량이 증가함에 따라 높은 결합력으로 이동하였다. 그 이유로는  $BCl_3/Ar$  가스 혼합비에서 Ar 가스 유량이 증가함에 따라 Al-O 결합력은 ion bombardment energy의 증가로 인해 결합력이 약하게 되고, Cl원자는 Al-O 결합에 침투를 하게 되어  $AlCl_x$ 의 식각 부산물이 표면에 남아 있는 것으로 사료할 수 있다. 그래서 우리는  $Al_2O_3$  박막의  $BCl_3/Ar$  플라즈마의 식각 메커니즘은 이온보조 식각 메커니즘이라고 결론 내릴 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 ICP 식각 장비를 이용하여  $Al_2O_3$  박막을  $BCl_3/Ar$  플라즈마로 식각하였다.  $Al_2O_3$  박막 구조에서  $SiO_2$ 층은 하부물질로 사용되어, 이 둘의 식각 특성을 추출하여 식각 선택비를 조사하였다.  $BCl_3/Ar$  가스 혼합비에서 Ar 가스의 비율이 20% 인 조건에서 110 (nm/min) 으로 가장 높은 식각 속도를 보였다. Ion bombardment energy와 DLP 측정결과 Ar 가스 비율이 증가함에 따라 전체 플라즈마 이온전류 밀도는 감소하였고, 식각 속도는 Ar 가스 유량이 20% 까지는 반대의 경향을 이후에는 같은 경향이 조사되었다. OES 측정 결과 Ar 가스 비율이 증가함에 따라 Cl 라디칼은 증가, Ar 라디칼은 감소하였으며, Cl 라디칼은  $Al_2O_3$  박막의 식각속도와 유사한 경향을 보였다. XPS 분석 결과 Ar 가스 비율이 증가함에 따라 Al-O 결합이 낮은 결합력으로 이동하였으며 이에 따라 Cl 원자가 Al-O 결합에 침투하여  $Al_2O_3$  박막 표면에  $AlCl_x$ 의 식각 부산물이 표면에 남아 있는 것으로 사료할 수 있다.

이와 같은 결과를 종합하여 우리는  $Al_2O_3$  박막을  $BCl_3/Ar$  플라즈마를 이용한 식각 메커니즘은 이온 보조식각 메커니즘이라 결론내릴 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 2009년도 교육과학기술부 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 연구되었습니다. (No. 2009-0085863)

#### REFERENCES

- [1] T. M. Pan and W. W. Yeh, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 173506 (2008).
- [2] B. Lee, G. Mordi, M. J. Kim, Y. J. Chabal, E. M. Vogel, R. M. Wallace, K. J. Cho, L. Colombo, and J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 043107 (2010).
- [3] W. J. Lim, S. J. Yun, and J. H. Lee, *J. ETRI*, **27**, 118 (2005).
- [4] S. M. Koo, D. P. Kim, K. T. Kim, and C. I. Kim, *Mater. Sci. Eng.*, **B118**, 201 (2005).
- [5] T. M. Pan and W. W. T. Yeh, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A27**, 700 (2009).
- [6] A. Efremov, N. K. Min, J. Jeong, Y. Kim, and K. H. Kwon, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **19**, 045020 (2010).
- [7] D. W. Kim, C. H. Jeong, K. N. Kim, H. Y. Lee, H. S. Kim, and G. Y. Yeom, *J. Korean Phys. Soc.*, **42**, 795 (2003).
- [8] D. P. Kim, J. W. Yeo and C. I. Kim, *Thin Solid Films*, **459**, 122 (2004).
- [9] S. Samukawa and V. M. Donnelly, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 1036 (1998).
- [10] DR. Lide, *Handbook of chemistry and physics* (CRC press, New York, 1998) p. 1999.
- [11] R. David and Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Washington D.C., 1998) p. 45.