

## 플라즈마 화학증착한 알루미늄 산화박막의 CCl<sub>4</sub> 플라즈마에서의 반응성 이온식각 특성

김재환 · 김형석 · 이원종  
한국과학기술원 전자재료공학과  
(1994년 2월 25일 접수)

### Reactive Ion Etching Characteristics of Aluminum Oxide Films Prepared by PECVD in CCl<sub>4</sub> Dry Etch Plasma

Jae-Whan Kim, Hyung-Seok Kim and Won-Jong Lee

Department of Electronic Materials Engineering  
Korea Advanced Institute of Science and Technology  
(Received February 25, 1994)

#### 요 약

플라즈마 화학증착한 알루미늄 산화막의 CCl<sub>4</sub> 플라즈마 분위기에서의 반응성 이온식각 특성을 연구하였다. 여러 식각조건에서 Cl 원자 농도와 DC self bias를 측정하였으며, 이들이 알루미늄 산화막의 식각속도에 미치는 영향을 조사하였다. 알루미늄 산화막의 식각속도는 Cl 원자의 농도에도 약하게 의존하지만 주로 시편에 충돌하는 입자의 에너지에 의해서 결정되었다. 그 이유는 알루미늄 산화막의 Al-O 결합이 매우 강하므로 식각 생성물로서 AlCl<sub>3</sub>가 형성되기 위해서는 이온 또는 중성입자의 충돌에 의한 활성화 반응이 필요하기 때문으로 사료된다.

#### ABSTRACT

The reactive ion etching characteristics of aluminum oxide films, prepared by PECVD, were investigated in the CCl<sub>4</sub> plasma. The atomic chlorine concentration and the DC self bias were determined at various etching conditions, and their effects on the etch rate of aluminum oxide film were studied. The bombarding energy of incident particles was found to play the more important role in determining the etch rate of aluminum oxide rather than the atomic chlorine concentration. It is considered to be because the bombardment of ions or neutral atoms breaks the strong Al-O bonds of aluminum oxide to help activate the formation reaction of AlCl<sub>3</sub> which is the volatile etch product.

#### 1. 서 론

알루미늄 산화막은 기계적 성질이 우수하고 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 반도체 소자용으로 많이 사용되고 있는 실리콘 산화막과 비교하여 유전상수와 비저항 그리고 radiation에 대한 저항성이 크고 Na<sup>+</sup> 이온의 이동도가 작다는 우수한 특성을 가지고 있다<sup>1,2)</sup>. 그러므로 알루미늄 산화막은 습도센서<sup>3)</sup>, 고집적 빔도체 소자용 gate 산화막<sup>4-6)</sup>, 보호막<sup>7)</sup> 등 다양한 분야에의 응용이 연구되고 있다. 이러한 응용을 위한 알루미늄 산화막의

제조법 가운데 상대적으로 저온에서도 양질의 박막을 제조할 수 있는 플라즈마 화학증착법(PECVD)은 매우 유망한 제조법의 하나이다. 플라즈마 화학증착법으로 제조한 알루미늄 산화막은 건식식각 분위기에서 매우 안정한 반면 습식식각을 이용하여 선택적으로 매우 간단히 제거할 수 있으므로 현재 쓰이고 있는 photo resist (PR)가 가지고 있는 여러가지의 단점을 극복할 수 있는 미세 전자 소자용 etch mask 재료로서 유망하다<sup>8)</sup>. 이와같이 우수한 특성의 알루미늄 산화막을 실용화 할 수 있으려면 이의 식각기구에 대한 연구가 이루어져야 하며

이러한 연구는 이론적으로도 매우 흥미로운 주제다.

본 연구에서는 플라즈마 화학증착법으로 제조된 알루미늄 산화막을  $CCl_4$  플라즈마 분위기에서 반응성 이온 식각(reactive ion etching)을 행하였으며 그 식각특성과 식각기구를 고찰하였다. 이때 식각조건을 변화시키면서 매우 중요한 식각요소인 CI 원자농도 변화와 시편이 놓여지는 전극에서의 DC self bias 를 측정하였으며 이를 식각속도의 변화와 비교하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 알루미늄 산화막은 비저항이  $50 \Omega\text{-cm}$  인 p-type (100) Si 기판 위에 플라즈마 화학증착법으로 제조하였다. 증착조건은 온도  $100^\circ\text{C}$ , 압력 1 Torr, RF power 약  $0.05 \text{ Wcm}^{-2}$  이고 반응 기체는 trimethyl aluminum(TMA) 1.5 sccm,  $N_2O$  4.5 sccm, He 84 sccm 이었다. 위 조건에서 알루미늄 산화막을 10분간 증착하였으며 증착후 ellipsometer(파장  $6328 \text{ \AA}$ )로 측정된 박막의 두께와 굴절율은 각각  $2000 \text{ \AA}$ 과 1.5이었다. 증착된 알루미늄 산화막은 약 5%의 C와 다량의 O-H기가 포함된 비정질상이며 O/Al 조성비는 1.7로 분석되었다. 본 실험에서 사용된 알루미늄 산화막의 제조법과 조성 및 구조 분석에 관한 상세한 내용은 다른 논문<sup>9)</sup>에서 자세히 다루었다.

Fig. 1에 본 실험에서 사용한 식각장치의 개략도를 나타내었다. 식각 반응 기체로는  $CCl_4$ 를 사용하였으며 mass flow controller(MFC)를 사용하여 유량을 조절하였다. 시편은 RF(13.56 MHz) power가 공급되는 아래 전극에 놓여지며 냉각수를 흘려 주어 전극의 온도를 일정하게 유지시켰다. 반응관 벽과 함께 접지된 윗 전

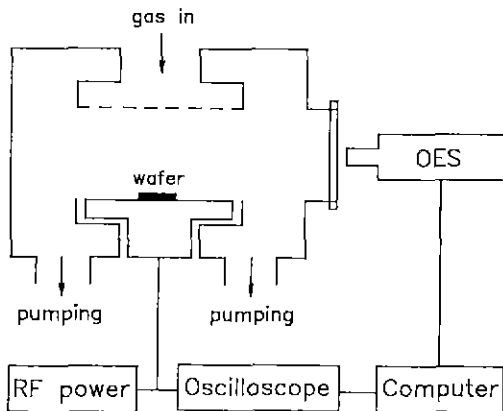


Fig. 1. Schematic diagram of the reactive ion etcher.

극은 아래 전극과 45 mm의 간격을 이루도록 고정하였다. 식각조건은  $CCl_4$  기체 유량 2~15 sccm, 압력 50~250 mTorr, RF power 100~400 W( $0.65\sim 2.6 \text{ Wcm}^{-2}$ )이었다. 식각속도는 Rudolph Research 사의 Auto EL ellipsometer를 사용하여 두께 변화를 측정함으로써 계산하였다. 식각의 주요 변수인 입자의 충돌에너지의 효과를 고찰하기 위하여 DC self bias( $V_{DC}$ )를 오실로스코프로 측정하였으며 Jovin-Yvon 사의 H-20 UV 분광기(optical emission spectroscopy, OES)를 사용하여 플라즈마의 광스펙트럼<sup>11)</sup>을 분석함으로써  $CCl_4$  플라즈마의 대표적인 radical인 CI 원자의 발광을 관찰하였다. 플라즈마 광스펙트럼 분석시 F 원자의 경우에는 Ar-actinometry<sup>12-16)</sup>법을 사용하면 그 농도를 정량적으로 측정할 수 있으나 CI 원자의 농도는 정량적인 측정이 어려우므로 본 연구에서는 CI 원자농도의 상대적인 증감만을 측정하였다.

3. 실험결과

Fig. 2는 압력 100 mTorr, RF power 200 W에서  $CCl_4$  플라즈마의 발광 spectra이다. 압력과 RF power가 동일한 상태에서  $CCl_4$  유량을 2 sccm에서 10 sccm으로 증가시켰을 때 CI 원자에 의한 발광강도가 약 2배나 증가하였으므로 플라즈마 내의 CI 원자농도가 증가한 것으로 판단된다. CI 원자농도의 증가 이유는 CI 원자는 반응관벽 등에서  $CCl_x$ 와 제결합하거나 화학 반응에 의해서 소모되는데, 동일한 압력을 유지하면서 기체 유입

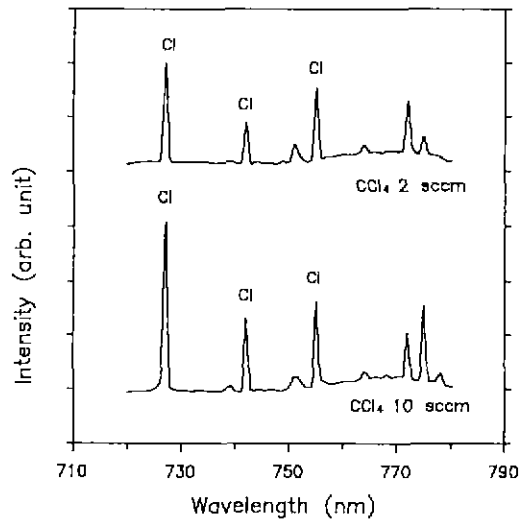


Fig. 2. Emission spectra of  $CCl_4$  plasma at 100 mTorr and 200 W.

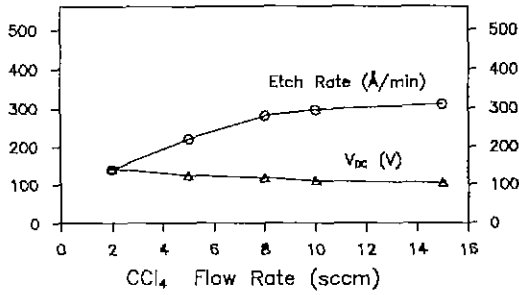


Fig. 3. Aluminum oxide etch rate and DC self bias as a function of  $\text{CCl}_4$  flow rate at 100 mTorr and 200 W.

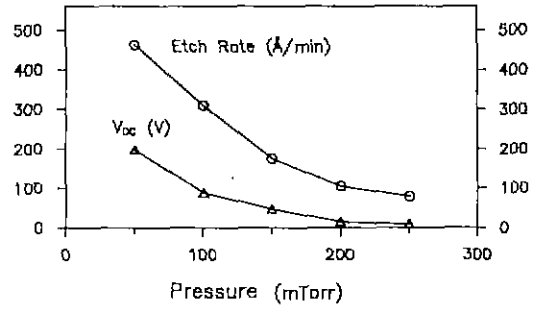


Fig. 5. Aluminum oxide etch rate and DC self bias as a function of pressure at  $\text{CCl}_4$  10 sccm and 200 W.

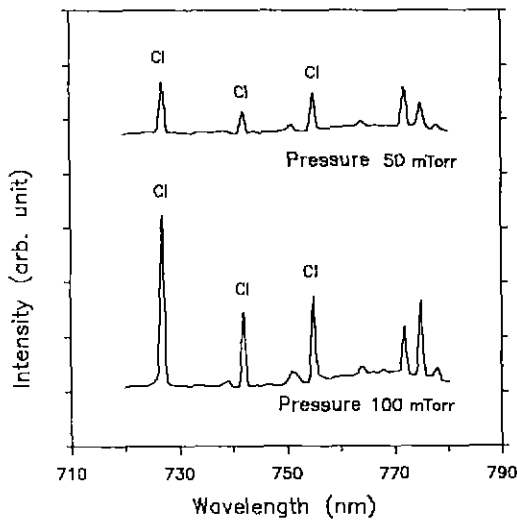


Fig. 4. Emission spectra of  $\text{CCl}_4$  plasma at  $\text{CCl}_4$  10 sccm and 200 W.

량을 증가시킬 경우(즉 pumping 속도를 증가시킬 경우) 기체 분자의 평균 잔류 시간이 짧아지므로 Cl의 소모량이 상대적으로 작아지기 때문인 것으로 생각된다.

압력 100 mTorr, RF power 200 W에서  $\text{CCl}_4$ 의 유량에 따른  $V_{DC}$ 와 알루미늄 산화막의 식각속도 변화를 Fig. 3에 나타내었다.  $\text{CCl}_4$ 의 유량이 증가하면서  $V_{DC}$ 가 서서히 감소하고 있다. 이것은 압력이 일정한 상태에서  $\text{CCl}_4$ 의 유량이 증가할 경우 Cl 원자의 농도와 함께 기체의 이온화율이 높아져서 플라즈마의 impedance가 감소하기 때문으로 해석된다. 한편  $\text{CCl}_4$ 의 유량이 증가하면서 알루미늄 산화막의 식각속도는 점차 증가하다가  $\text{CCl}_4$  유량이 10 sccm 내외 일 때 식각속도는 포화되는 것을 볼 수 있다.  $\text{CCl}_4$ 의 유량이 10 sccm일 때의 식각속도는 295  $\text{\AA}/\text{min}$ 로서 유량이 2 sccm일 때의 약 2배인데 이것은

Fig. 2에서 볼 수 있듯이  $\text{CCl}_4$ 의 유량 증가시 Cl의 농도가 증가했기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4는  $\text{CCl}_4$ 의 유량이 10 sccm이고 RF power가 200 W일 때 압력의 변화에 따른  $\text{CCl}_4$  플라즈마의 발광 spectra이다. 반응관의 압력이 50 mTorr에서 100 mTorr로 증가함에 따라 Cl 원자의 농도가 증가하여 Cl 원자의 발광강도가 약 4배 정도 증가함을 볼 수 있다. 압력이 변하게 되면 플라즈마 상태가 달라지므로 플라즈마 내의 어느 입자의 농도가 그 입자의 발광강도와 비례한다고 간단히 말할 수는 없다<sup>12-16</sup>.  $\text{CCl}_4$ 와 유사한 특성을 보이는  $\text{CF}_4$  플라즈마 분위기에서는 Ar-actinometry법을 사용하여 F 원자농도<sup>17)</sup>를 정량적으로 측정할 결과 F 원자의 농도는 압력이 증가함에 따라 크게 증가하였다.

압력변화에 따른 알루미늄 산화막의 식각속도와  $V_{DC}$ 의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 압력이 50 mTorr에서 200 mTorr로 증가하자  $V_{DC}$ 는 약 200 V에서 15 V로 감소하였다. RF power가 일정할 때 압력의 증가시  $V_{DC}$ 가 감소하는 이유는 첫째로 압력이 높아지면 단위 체적당 전자 또는 이온의 밀도가 증가하므로 플라즈마의 impedance가 감소하기 때문이며 둘째로  $V_{DC}$ 는 접지된 전극과 RF power가 공급되는 전극의 면적비가 작을수록 감소하는데 압력이 증가하면 플라즈마가 반응관내로 넓게 퍼지지 못하여 결과적으로 접지전극의 면적이 줄어드는 것과 같은 효과가 있기 때문이다. 한편 알루미늄 산화막의 식각속도는 압력이 200 mTorr일 때는 약 100  $\text{\AA}/\text{min}$ 으로서 압력이 50 mTorr일 때의 식각속도 460  $\text{\AA}/\text{min}$ 보다 약 1/5로 감소하였다. 이와같이 식각 압력이 증가할 경우 Cl의 농도가 증가함에도 불구하고  $V_{DC}$ 의 감소와 함께 알루미늄 산화막의 식각속도는 감소함을 알 수 있다.

Fig. 6은  $\text{CCl}_4$ 의 유량이 10 sccm이고 압력이 100

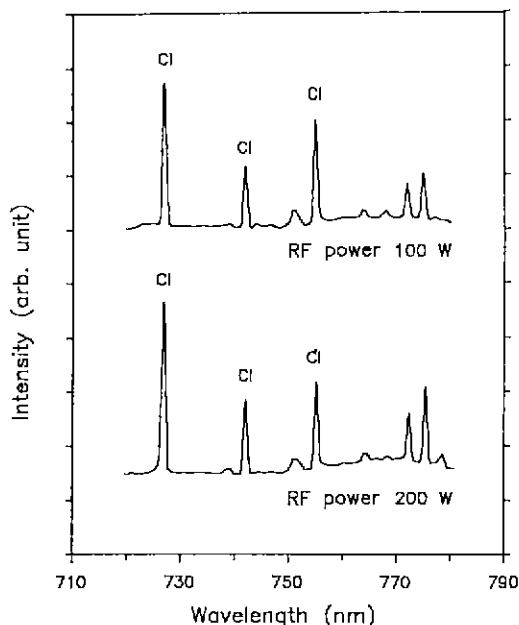


Fig. 6. Emission spectra of  $\text{CCl}_4$  plasma at  $\text{CCl}_4$  10 sccm and 100 mTorr.

mTorr일 때 RF power의 변화에 따른  $\text{CCl}_4$  플라즈마의 발광 spectra이다. RF power가 100 W에서 200 W로 증가하여도 Cl 원자의 발광강도에는 거의 변화가 없다. 그런데  $\text{CCl}_4$ 와 유사한  $\text{CF}_4$  플라즈마 분위기에서 F 원자 농도를 정량적으로 측정된 결과 RF power가 100 W 이상에서는 F 원자 농도는 RF power에 큰 영향을 받지 않았다<sup>17)</sup>.  $\text{CCl}_4$ 의 결합에너지(328 KJ/mole)는  $\text{CF}_4$ 의 결합에너지(441 KJ/mole)보다 더 작으므로 작은 power에서도 분해가 용이할 것이기 때문에 100 W 이상에서는 Cl 원자의 농도 역시 RF power에 큰 의존성이 없을 것으로 생각된다.

RF power에 따른  $V_{DC}$ 와 식각속도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Power는 전류와 전압의 dot product이므로 RF power가 증가하자  $V_{DC}$ 가 증가하였으며  $V_{DC}$ 와 함께 알루미늄 산화막의 식각속도도 급격히 증가하여 RF power가 400 W일 때의 식각속도(1330 Å/min)는 power가 100 W일 때의 식각속도(40 Å/min)보다 약 30배나 큰 값을 나타내었다.

#### 4. 고 찰

압력과 RF power가 일정할 때  $\text{CCl}_4$ 의 유량이 증가하면 식각속도가 증가하다가 유량이 10 sccm 이상이

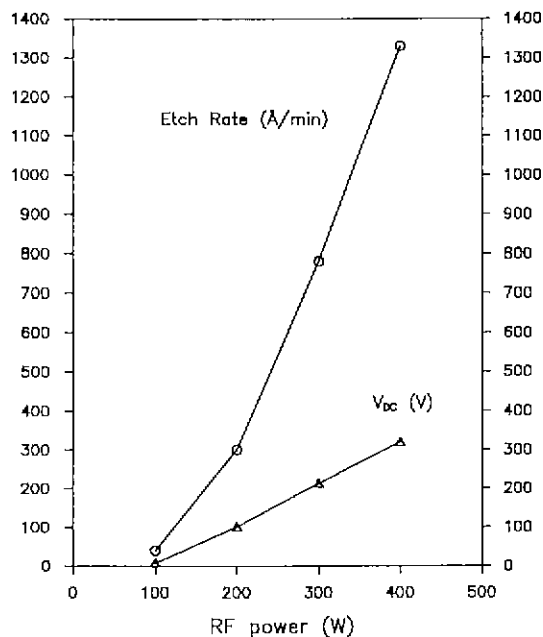


Fig. 7. Aluminum oxide etch rate and DC self bias as a function of RF power at  $\text{CCl}_4$  10 sccm and 100 mTorr.

되면서 식각속도가 거의 포화되었다(Fig. 3 참조). 이와 같이 반응기체의 유량 증가에 따른 식각속도의 포화현상은 Chapman과 Minkiewicz<sup>18)</sup>의 보고에서도 찾아볼 수 있다. 즉 반응기체의 유입량이 매우 작을 때는 etchant의 공급속도가 제한되므로 반응기체의 공급량이 식각의 율속단계가 되어 식각속도는 반응기체의 유입량이 증가함에 따라 증가한다. 그러나 유입량이 계속 증가하게 되면 식각과정이 다른 요소, 예를들어 입자의 충돌에너지 등에 의해 식각속도가 제한되는 범위에 이르게 되므로 반응기체 유입량에 따른 식각속도의 변화가 완만해진다. 본 실험 조건에서  $\text{CCl}_4$ 의 유량이 10 sccm 정도가 되면 Cl 원자농도가 충분히 커지므로 알루미늄 산화막의 식각속도는 Cl 원자 농도에는 큰 영향을 받지 않게 되는 것으로 판단된다.

$\text{CCl}_4$ 의 유량이 10 sccm으로 고정된 상태에서 압력이 증가하는 경우 Cl 원자 농도가 증가하지만  $V_{DC}$ 의 감소와 함께 알루미늄 산화막의 식각속도가 감소하였다(Fig. 4, 5 참조). 또한 Cl 원자 농도 변화가 작을 경우  $V_{DC}$ 가 증가하면 식각속도도 급격하게 증가하였다(Fig. 6, 7 참조). 그러므로 본 실험의 조건에서 알루미늄 산화막의 식각속도는 주로 입자의 충돌에너지에 의존함을 알 수 있다. 그런데 플라즈마 sheath에서의 momentum transfer sca-

tering과 charge exchange를 고려할 때 본 실험이 행해진 100 mTorr의 압력에서는 큰 에너지를 가진 중성 입자의 충돌이 이온의 충돌에 비하여 무시할 수 없을만큼 빈번하다<sup>19,20)</sup>. 그러므로 알루미늄 산화막의 식각속도를 결정하는 충돌 입자는 이온과 중성입자로 구성된 것으로 여겨진다.

플라즈마 내부에 Cl 원자농도가 작아짐에 따라 식각속도가 감소하며(Fig. 3 참조) 또한 Cl이 포함되지 않은 Ar 플라즈마 분위기<sup>17)</sup>에서는 식각속도가 매우 작은 것으로 보아  $CCl_4$  플라즈마 분위기에서 알루미늄 산화막의 식각은 Cl 원자와의 화학반응을 통하여 증기압이 큰 식각생성물이 형성됨으로써 이루어짐을 알 수 있다. 이러한 알루미늄 산화막의 식각 화학반응의 생성물은 알루미늄의 식각시와 마찬가지로 휘발성이 큰  $AlCl_3$ 라고 판단된다. 그러나 알루미늄 산화막의 식각이 알루미늄 식각시와 다른점은 입자의 충돌효과 없이는 식각이 진행되지 않는다는 것이다. 그 이유는 Al-O의 결합 에너지가 5 eV로 매우 크므로 열 활성화만으로 Al-O 결합 에너지를 극복하고 Al-Cl 결합이 생길 수 없으며 따라서 입자의 충돌에 의해서 Al과 Cl의 화학 반응이 활성화되기 때문인 것으로 판단된다. 그러므로 입자의 충돌에너지가 클수록  $AlCl_3$  형성반응이 빨라지기 때문에 식각속도가 입자충돌에너지에 큰 영향을 받게 되는 것으로 결론지을 수 있다.

## 5. 결 론

반응성 이온식각의 과정을 식각 생성물의 형성과 식각 생성물 제거의 두단계로 나누어 생각할 수 있다. 그런데 플라즈마 화학증착한 알루미늄 산화막의  $CCl_4$  플라즈마 분위기에서의 식각 생성물인  $AlCl_3$ 는 휘발성이 있어서 쉽게 제거되므로 알루미늄 산화막의 식각속도는  $AlCl_3$ 의 형성속도에 의해 결정된다.  $AlCl_3$ 의 형성속도는 플라즈마내의 Cl 원자농도 증가에 따라 증가하나 Cl 원자농도가 어느값 이상이 되면 더이상 Cl 농도의 영향을 받지 않게 된다. 그러나  $AlCl_3$ 의 형성속도, 즉 알루미늄 산화막의 식각속도에 가장 큰 영향을 미치는것은 입자의 충돌에너지이다. 그 이유는 알루미늄 산화막의 강한 Al-O 결합에너지를 극복하고 Al과 Cl이 반응하기 위해서는 입자의 충돌에 의한 활성화가 필요하기 때문이다. 그러므로  $CCl_4$  플라즈마 분위기에서 알루미늄 산화막의 식각속도는  $AlCl_3$ 의 형성속도를 지배하는 입자의 충돌 빈도(flux)와 충돌 에너지에 의해 결정된다

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## REFERENCES

1. M.T. Duffy and A.G. Revesz, Interface Properties of Si-( $SiO_2$ )- $Al_2O_3$  Structure," *J Electrochem. Soc.*, **117**, 372-377 (1970).
2. C.A.T. Salama, "RF Sputtered Aluminum Oxide Films on Silicon," *J Electrochem. Soc.*, **117**, 913-917 (1970).
3. V.K. Khanna and P.K. Nahar, "Surface Conduction Mechanisms and the Electrical Properties of  $Al_2O_3$  Humidity Sensor," *Appl. Surface Sci.*, **28**, 247-264 (1987).
4. T. Ito and Y. Sakai, "The GaAs Inversion-Type MIS Transistors," *Solid State Electronics*, **17**(7), 751-759 (1974).
5. T. Kobayashi, M. Okamura, E. Yamaguchi, Y. Shundoda and Y. Hirato, "Effect of Pyrolytic  $Al_2O_3$  Deposition Temperature on Inversion-Mode InP Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor," *J. Appl. Phys.*, **52**(10), 6434-6436 (1981).
6. Y. Shinoda and T. Kobayashi, "InGaAsP N-Channel Inversion-Mode Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor with Low Interface State Density," *J. Appl. Phys.*, **52**, 6386 (1981).
7. J. Tsujide, S. Nakanuma and Y. Ikushima, "Properties of Aluminum Oxide Obtained by Hydrolysis of  $AlCl_3$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **117**(5), 703-708 (1970).
8. C.J. Kang, Y.C. Kim, C.O. Park, W.J. Lee and J.S. Chun, "High Performance Ceramic Films and Coatings," Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B V., 391-398 (1991).
9. Y.C. Kim, H.H. Park, J.S. Chun and W.J. Lee, "Compositional and Structural Analysis of Aluminum Oxide Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **237**, 57-65 (1993).
10. B. Chapman, "Glow Discharge Processes ; Sputtering and Plasma Etching," Chap. 5, John Wiley and Sons, (1980).
11. R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra," Chapman and Hall, (1976).
12. J.W. Coburn and M. Chen, "Dependence of F Atom Density on Pressure and Flow Rate in  $CF_4$  Glow Discharges as Determined by Emission Spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(2), 353-356 (1981).
13. V.M. Donnelly, D.L. Flam, W.C. Dautremont-Smith and D.J. Werder, "Anisotropic Etching of  $SiO_2$  in Low-

- Frequency  $CF_4/O_2$  and  $NF_3/Ar$  Plasma," *J. Appl. Phys.*, **55**(1), 242-252 (1984).
14. A.D. Richards, B.E. Thompson, K.D. Allen, and H.H. Sawin, "Atomic Chlorine Concentration Measurements in a Plasma Etching Reactor," *J. Appl. Phys.*, **62**(3), 792-798 (1987).
  15. Y.H. Lee, and M.M. Chen, "Silicon Etching Mechanism and Anisotropy in  $CF_4+O_2$  Plasma," *J. Appl. Phys.*, **54**(10), 5966-5973 (1983).
  16. R.A. Gottscho and V.M. Donnelly, "Optical Emission Actinometry and Spectral Line Shapes in RF Glow Discharges," *J. Appl. Phys.*, **56**(2), 245-250 (1984).
  17. J.W. Kim, Y.C. Kim and W.J. Lee, "Reactive Ion Etching Mechanism of PECVD-Aluminum Oxide Film in the  $CF_4/O_2$  Plasma," *J. Appl. Phys.*, (1994).
  18. B.N. Chapman and V.J. Minkiewicz, "Flow Rate Effects in Plasma Etching," *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(2), 329-332 (1978).
  19. P.L. Nguyen, R.B. Turkot, Jr. and D.N. Ruzic, "Energy Distribution Measurements in Radio Frequency Plasma Discharges Using a Cubical Analyzer," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(3), 682-687 (1991).
  20. P.W. May, D. Field and D.F. Klemperer, "Modeling Radio-Frequency Discharges: Effects of Collisions upon Ion and Neutral Particle Energy Distributions," *J. Appl. Phys.*, **71**(8), 3721-3730 (1992).