

CF₄ 플라즈마에서 반응성 이온식각한 알루미늄 박막의 표면분석

김동원*, 이원종

*경기대학교 재료공학과, 수원, 442-760

한국과학기술원 재료공학과, 대전, 305-701

Surface analysis of reactively ion-etched aluminum films in CF₄ plasma

Dong Won Kim* and Won Jong Lee

**Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea*

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea

요 약 CF₄ 플라즈마 분위기에서 반응성 이온식각된 알루미늄의 표면을 XPS 분석하였다. 알루미늄의 표면에 AlF₃가 형성되었으며 표면에서의 깊이가 깊어질수록 Al-F 결합에 의한 Al_{2p} peak 강도가 감소하고 금속 알루미늄 결합에 의한 Al_{2p} peak 강도가 증가하였다. 입자의 충돌에 의해서 표면원자들이 mixing됨으로써 알루미늄의 표면에 50~100 Å 정도의 두께를 가진 AlF_x층이 형성되는 것으로 분석되었다. 같은 조건에서 반응성 이온식각된 알루미늄 산화막의 경우에는 mixing 효과가 알루미늄보다 작으므로 상대적으로 얇은 범위(10~20 Å)에서 F가 O를 치환하여 AlF_x층이 형성되었다.

Abstract The surface layer of the aluminum film reactively ion etched in CF₄ plasma was analyzed by using XPS. AlF₃ which is nonvolatile is formed at the aluminum surface. As the analyzed depth increases, the intensity of the Al_{2p} peak of Al-F bonds decreases while that of aluminum metallic bond increases. The thickness of the AlF_x surface layer is 50~100 Å and the deep penetration of fluorine atoms is attributed to the mixing effect by the bombardment of incident particles. For the aluminum oxide film which is etched in CF₄ plasma under the same

conditions, oxygen atoms are substituted by fluorine atoms to form AlF_x surface layer, which is much thinner than that formed on aluminum surface.

1. 서 론

알루미늄 박막은 집적회로의 금속배선등 전자소자에서 가장 광범위하게 사용되는 전도체 재료이다[1]. Si 집적회로의 구조는 주로 Si(반도체), SiO₂(절연체) 및 Al(전도체) 박막층으로 구성되어 있으며, 이들 구조는 증착과 식각의 반복으로 인해 제조되고 있다. 반도체 공정에서 사용되는 식각반응 기체로서는 CF₄, CF₂Cl₂, CCl₄ 등이 있는데 이들의 기본적인 식각특성은 반응성 성분인 F, Cl에 크게 의존하므로 식각기체는 반응성 성분에 따라 F계와 Cl계 반응기체로 크게 구분되고 있다. F계 플라즈마[2]는 Si나 SiO₂ 등 여러가지 재료의 식각에 많이 쓰이고 있으므로 식각공정중 전도체 재료로 사용되는 알루미늄 박막이 F계 플라즈마 분위기에 접하는 경우가 생길 수 있다. 따라서 알루미늄 박막이 F계 플라즈마 분위기에 노출되었을 때 표면에서의 반응에 관한 연구가 필요하다고 믿어지며 또한 이는 건식식각 연구분야에서 이론적으로도 매우 흥미로운 주제이다.

본 연구에서는 스퍼터링법을 사용하여 알루미늄 박막을 제조한 후 CF₄ 플라즈마 분위기에서 반응성 이온식각 실험을 행하였다. 식각후 알루미늄 박막의 표면 구조를 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 사용하여 분석하였으며 이를 같은 조건에서 반응성 이온식각한 알루미늄 산화막의 경우와 비교하였다.

스퍼터링법을 사용하여 (100) Si wafer 위에 알루미늄 박막을 증착하였다. 반응성 이온식각은 Fig. 1과 같은 장치를 사용하여 CF₄ 유입량 15 sccm, 압력 100 mTorr, RF power 100 W(0.65 Wcm⁻²)의 조건에서 15 분간 행하였으며 식각도중 시편을 상온으로 유지시켰다. 식각후 Perkin·Elmer사의 XPS를 이용하여 시편 표면의 조성과 화학결합상태를 분석하였다.

X-ray source로는 Mg K_α를 이용하였으며 narrow scan시의 pass energy는 40 eV였다. Ar 이온으로 표면을 스퍼터링하면서 깊이에 따른 분석을 행하였는데 이때 3.5 KeV 이온빔으로 분당 15 Å(알루미늄 기준)의 속도로 스퍼터링하였다. XPS 분석방법은 시편을 먼저 survey scan(pass energy 80 eV)하고 발견된 원소들의 peak, 즉 Al_{2p}, F_{1s}, C_{1s}, 그리고 O_{1s}를 narrow scan하였으며 이들

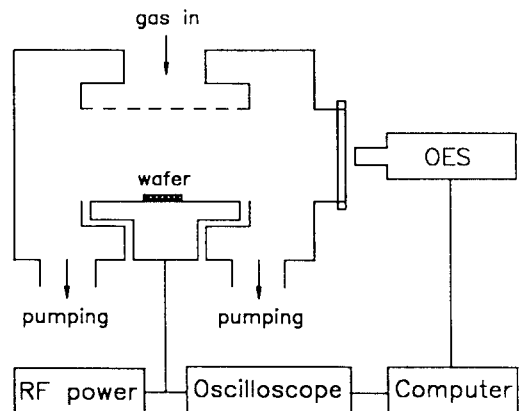


Fig. 1. Schematic diagram of the reactive ion etcher.

2. 실험 방법

을 20초 간격으로 스퍼터링 하면서 분석을 반복하였다. 한편 charging 효과에 의한 XPS peak 위치의 이동 현상을 보정하기 위하여 금속 알루미늄의 Al_{2p} 결합에너지 72.35 eV [3]를 기준으로하여 모든 peak의 위치를 결정하였다.

한편 일반적으로 알루미늄의 표면은 자연 산화막으로 덮여있으므로 알루미늄의 경우와 비교하기 위하여 플라즈마 화학증착법으로 제조한 알루미늄 산화막[4]을 동일한 조건에서 식각하고 표면의 구조를 분석하였다. 이때 깊이에 따른 분석을 위한 스퍼터링 속도는 알루미늄 산화막의 경우 분당 약 2 Å으로 알루미늄의 경우보다 약 8배 느린 것으로 측정되었다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 CF₄ 플라즈마 분위기에서 반응성이온식각한 알루미늄 시편 표면의 XPS survey scan spectrum이다. Al과 F에 의한 peak 이외에 C와 O peak가 나타났다. 산소 peak는 조사결과 알루미늄 박막을 스퍼터링 방법으로 증착할 때 박막내에 일부 포함된 산소에 의한 것으로 밝혀졌으며 이는 증착 반응관 내에 존재하는 미량의 산소나 수증기에 의해 알루미늄의 일부가 산화되었기 때문으로 생각된다. 한편 탄소는 fluoro-carbon polymer 형태의 탄소가 아니라 대기중의 hydro carbon에 의한 표면의 오염이며, Fig. 3에서 나타난 바와 같이 탄소 peak는 0.3분 스퍼터링한 후에 거의 사라졌다.

Al, O 및 F의 농도는 F_{1s}에 대한 O_{1s}와 Al_{2p}의 atomic sensitivity factor비가 각각 XPS handbook[5]에 의한 값 0.63과 0.11이라는 가정하에서 계산하였으며 스퍼터링 시간에

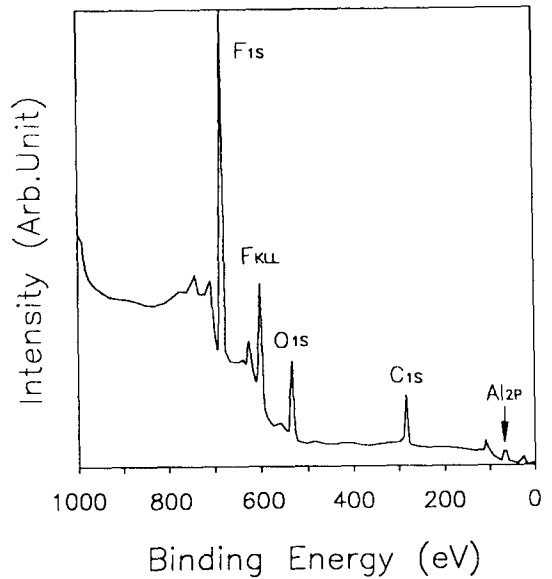


Fig. 2. XPS survey scan spectrum from the surface of reactively ion etched aluminum film in CF₄ plasma.

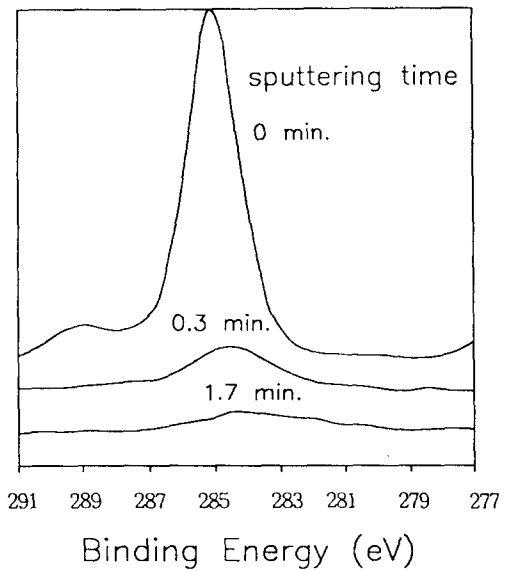


Fig. 3. C_{1s} peaks as a function of sputtering time.

따른 각 성분의 농도변화를 Fig. 4에 나타내었다. F의 농도는 표면에서 60 % 이상으로 매우 높게 나타났으며 2분 스퍼터링 후(약 30 Å 깊이)에는 약 30 % 그리고 5분 스퍼터링 후(약 70 Å 깊이)에는 10 % 이하로 감소하였다. F의 감소와 반비례하여 Al의 농도는 스퍼터링이 진행됨에 따라 증가하였으며, 산소는 비교적 안정된 값을 보였으나 표면에서는 F에 치환되어 약간 감소하였다.

스퍼터링 시간에 따른 Al_{2p} peak 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Al_{2p}는 최소한 두개의 peak로 구성되어 있는데 스퍼터링이 진행됨에 따라 큰 결합에너지의 peak는 감소하고 작은 결합에너지의 peak는 점차 증가하였다. 이러한 Al_{2p} peak를 각각의 peak로 분리하여 Fig. 6에 점선으로 나타내었다. Fig. 6 (a)는 스퍼터링하기 전이며 Fig. 6 (b)는 1분간 스퍼터링한 후이다. 즉 알루미늄의 스퍼터링

속도를 기준으로 15 Å 정도를 깎아낸 후의 Al_{2p} peak를 분리한 것이다. 결합에너지가 72.35 eV인 peak는 금속 알루미늄의 Al_{2p} peak이다. 다른 peak는 그 결합에너지가 76.0~76.15 eV이며 금속 알루미늄 Al_{2p} peak와 3.65~3.8 eV의 차이를 보이고 있다. 문헌 [3]에 의하면 금속 알루미늄과 AlF₃ 사이의 결합상태 차이에 의한 Al_{2p} peak의 chemical shift는 3.8 eV로서 본 실험결과와 잘 일치한다. 그러므로 CF₄ 플라즈마 분위기에서 식각된 알루미늄의 표면에 AlF₃가 형성되었음을 알 수 있다. 이때 AlF₃ 결합에 의한 Al_{2p} peak의 크기가 알루미늄 금속결합에 의한 Al_{2p} peak 강도보다 4배 정도 크므로 표면의 Al은 대부분 F와 결합되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 6 (c)는 2분간 스퍼터링한 후의 Al_{2p}

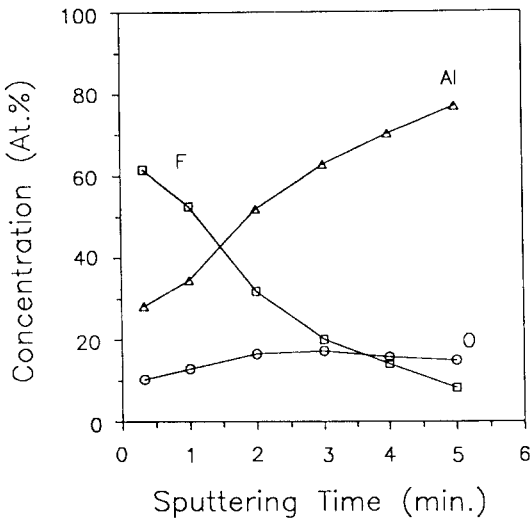


Fig. 4. XPS sputtering depth profile through the reactively ion etched aluminum film in CF₄ plasma. Sputtering rate of aluminum : 15 Å/min.

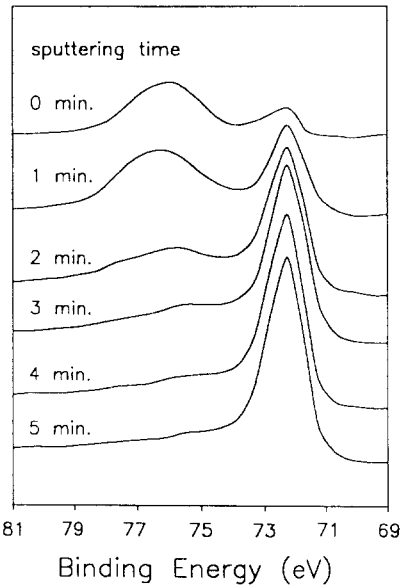


Fig. 5. Sequence of spectra in the Al_{2p} photoelectron peak region during sputtering of the aluminum film reactively ion etched in CF₄ plasma.

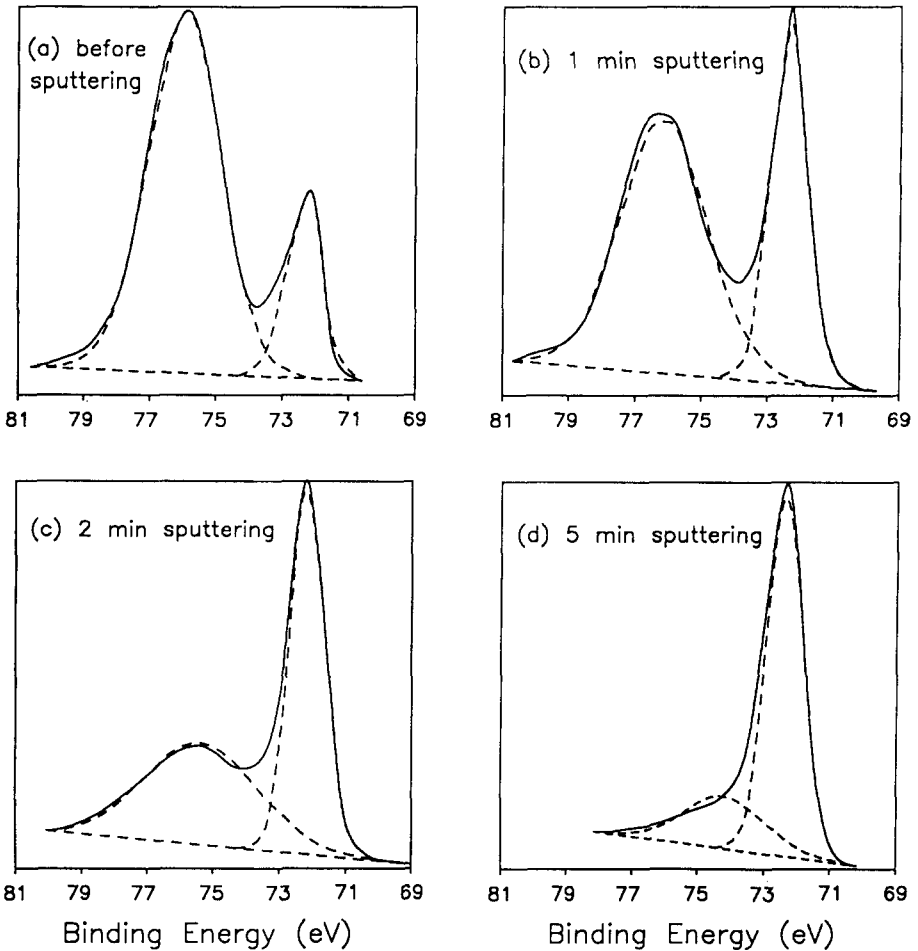


Fig. 6. Decomposition of Al_{2p} photoelectron peak. Sputtering time (minute) : (a) 0, (b) 1, (c) 2 and (d) 5.

peak를 분리한 것이다. Fig. 6 (a)나 (b)에서와는 달리 2분간 스퍼터링한 후에는 약 75.5 eV의 결합에너지를 갖는 폭이 넓은 peak가 나타났다. 이 두 Al_{2p} peak의 간격은 3.2 eV로 금속결합의 Al과 AlF_3 결합 사이의 peak shift로 보고된 값 3.8 eV와는 차이를 보인다. 이것을 다음과 같이 해석하고자 한다. 스퍼터링 시간이 1분 이내인 때에는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 F의 양이 O의 양에 비해서 매우 많다. 그러므로 이때의 Al은 모두 알루미늄

금속결합과 AlF_3 결합으로 이루어져 있다고 근사되므로 두 Al_{2p} peak의 간격은 문헌에 의한 chemical shift 값과 매우 잘 일치한다. 그러나 2분 스퍼터링한 경우는 F 성분이 30% 정도로 작아지며 상대적으로 O의 양도 F와 비교하여 무시하지 못하게 된다. 따라서 AlF_3 결합이 이루어질 확률은 감소하고 AlF_2 , AlF , $AlOF$, AlO 등의 결합의 분율이 높아지게 된다. O는 F보다 전기음성도가 작으므로 Al_{2p} peak 에너지가 작게 나타나게

된다. 그러므로 Fig. 6 (c)의 높은 결합에너지를 가진 넓은 peak는 결합에너지 76.1 eV의 AlF₃ peak와 74.1 eV의 Al-O peak 사이에 여러가지 값의 결합에너지를 갖는 많은 peak가 중첩되어 나타난 것으로 분석된다.

이러한 경향은 스퍼터링이 진행됨에 따라 더 커져서 높은 결합에너지 peak는 그 크기와 평균 결합에너지가 점점 감소하였다. 이와같이 복잡한 형태의 화학결합을 이루고 있으므로 스퍼터링 시간이 3~4분 정도인 때 (약 50 Å 깊이)에는 Al_{2o} peak를 두개나 세개의 peak로 분리할 수 없었다. 스퍼터링 시간으로 5분, 알루미늄 스퍼터링 속도를 기준으로 약 70 Å 정도의 깊이에는 O의 양이 F의 양보다 많아지는데, Fig. 6 (d)를 볼 때 peak 분리가 깨끗하지는 않지만 두 peak의 간격이 약 1.8 eV로써 문헌에 의한 Al-O의 chemical shift 값 1.8 eV[5]와 잘 일치함을 알 수 있다.

CF₄ 플라즈마에서 반응성 이온식각된 알루미늄의 표면에는 약 70 Å의 두께를 가진 AlF_x층이 형성되었다. 알루미늄의 식각조건에서 전극에서의 plasma sheath voltage가 450 eV로 측정되었는데 플라즈마 sheath에서의 이온 및 기체 분자간의 충돌로 인하여 실제로 시편에 충돌되는 입자의 에너지는 450 eV보다 작아지게 된다. 그러므로 수십 Å 깊이까지의 F의 침투는 F 원자의 직접적인 implantation에 의해서는 아니며, Al 원자와 F 원자간의 활발한 반응과 입자의 충돌에 의한 표면층 원자들의 mixing에 의한 것으로 생각된다. 그런데 플라즈마 sheath에서의 momentum transfer scattering과 charge exchange를 고려할 때 본 실험이 행해진 100 mTorr의 압력에서는 큰 에너지를 가진 중성입자의 충돌이 이온의 충돌에 비하여 무시할 수 없을 만큼 빈번하다[6,7]. 그러므로

F 원자를 침투시키는 충돌 입자는 이온과 중성입자로 구성된 것으로 여겨진다.

이상의 알루미늄의 표면분석 결과를 CF₄ 플라즈마 분위기에서 반응성 이온식각된 알루미늄 산화막의 경우와 비교하여 보았다. 플라즈마 화학증착법으로 제조된 알루미늄 산화막을 알루미늄과 동일한 조건에서 식각하고 또한 동일한 조건에서 깊이에 따른 성분 분석을 XPS로 행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. F 농도는 표면에서 60% 이상이며 5분 스퍼터링한 후에는 10% 이하로 감소하였다. O는 표면에서 약 10%이며 스퍼터링이 진행됨에 따라 F와 반비례하여 증가하였고 Al은 20%에서 30% 정도로 서서히 증가하였다.

CF₄ 플라즈마 분위기에서 반응성 이온식각된 알루미늄 산화막의 스퍼터링 시간에 따른 F 농도의 변화는 알루미늄의 경우(Fig. 4)와 매우 유사함을 알 수 있다. 그러나

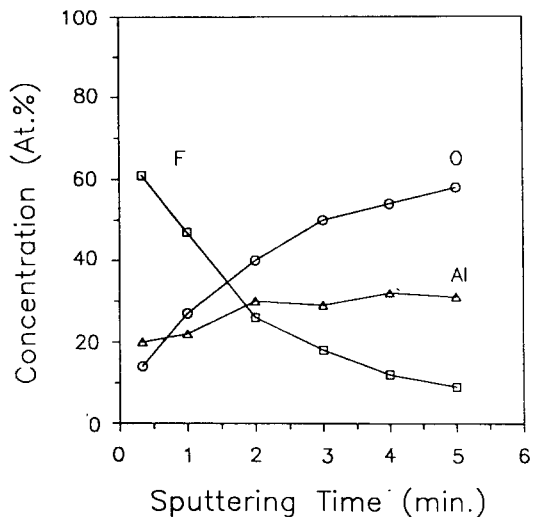


Fig. 7. XPS sputtering depth profile through the reactively ion etched aluminum oxide film in CF₄ plasma. Sputtering rate of aluminum oxide : 2 Å/min.

XPS 분석중의 알루미늄 산화막의 스퍼터링 속도는 분당 약 2 Å로 알루미늄의 경우보다 약 8배 느리므로 알루미늄 산화막의 표면에서 깊이에 따른 F 원자농도 변화는 알루미늄의 경우보다 약 8배 정도 더 급격한 것으로 볼 수 있다.

이와같이 알루미늄 산화막의 경우 F의 침투 깊이가 알루미늄의 경우보다 얇은 것은 Al 원자와 F 원자의 반응을 위해서는 Al-O 결합을 끊어야하므로 결합력이 강한 알루미늄 산화막의 경우 AlF_3 의 형성이 상대적으로 어려우며, 또한 충돌에 의한 mixing 효과가 알루미늄의 경우보다 작게 나타나기 때문으로 생각된다. 그런데 스퍼터링 시간에 따른 F 원자의 농도변화가 두가지 경우에 매우 유사하게 나타난 것은 알루미늄과 알루미늄 산화막의 식각중에 mixing 효과의 비가 XPS 분석시의 sputter yield 비와 유사하기 때문인 것으로 생각된다.

O의 농도분포가 F와 반비례하는 것으로부터 F계 플라즈마 분위기에서 알루미늄 산화막이 식각되면 알루미늄 산화막의 표면에서 O가 F로 치환되어 AlF_3 또는 AlO_xF_y 가 형성됨을 알 수 있다. 한편 Fig. 7에서 알루미늄 산화막의 Al의 원자농도가 표면에서 약간 감소한 것은 알루미늄 산화막의 표면에 형성되는 AlF_3 의 Al 원자분율이 25 %로서 Al_2O_3 의 Al 원자분율 40 %보다 작기 때문이다.

4. 결 론

CF_4 플라즈마 분위기에서 반응성 이온식각된 알루미늄의 표면을 XPS 분석한 결과 식각된 알루미늄의 표면에는 비휘발성의 AlF_3 가 형성됨을 알 수 있었다. 그러나 시편

표면에서의 깊이가 깊어질수록 F 원자의 농도가 감소하여 Al-F 결합에너지에 의한 Al_{2p} peak 강도가 감소하고 금속 알루미늄 결합에 의한 Al_{2p} peak 강도는 증가하였다. 알루미늄의 표면에 형성된 식각생성물인 AlF_x 층의 두께는 50~100 Å 정도로 측정되었다. 이와같이 F 원자의 깊이분포는 Al 원자와 F 원자간의 활발한 반응과 입자의 충돌에 의한 표면층 원자들의 mixing에 의해서 형성된 것이라고 판단된다. 같은 조건에서 식각된 알루미늄 산화막의 표면에서는 O가 F에 의해 치환되어 Al-F 결합이 형성되었다. 그러나 알루미늄 산화막의 표면에서 F 원자의 침투깊이는 알루미늄의 경우보다 얇았으며 이는 입자 충돌에 의한 mixing 효과가 상대적으로 작기 때문으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] S.M. Sze, VLSI Technology, (McGraw-Hill, 1988).
- [2] S. Wolf, Silicon Processing for the VLSI Era, (Lattice Press, 1984).
- [3] G.E. McGuire, G.K. Schweitzer and T. A. Carlson, Inorg. Chem. 12 (1973) 2451.
- [4] Y.C. Kim, H.H. Park, J.S. Chun and W.J. Lee, Thin Solid Films 237 (1994) 57.
- [5] XPS Handbook, Perkin Elmer Co. (1979).
- [6] P.L. Nguyen, R.B. Turkot, Jr. and D. N. Ruzic, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (1991) 682.
- [7] P.W. May, D. Field and D.F. Klemperer, J. Appl. Phys. 71 (1992) 3721.