

## Ar/Cl<sub>2</sub> 혼합가스를 이용한 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>(BTO) 박막의 유도결합 플라즈마 식각

김용근<sup>1</sup>, 권광호<sup>1</sup>, 이현우<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> 고려대학교 제어계측공학과

<sup>2</sup> 한서대학교 전자컴퓨터통신학부

### Etching Characteristics of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>(BTO) Thin Films in Inductively Coupled an Ar/Cl<sub>2</sub> Plasma

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

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

<sup>2</sup> Division of Electronic, Computer, and Communication Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received November 4, 2010; Revised December 3, 2010; Accepted March 14, 2011)

**Abstract:** This work, the etching characteristics of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>(BTO) thin films were investigated using an inductively coupled plasma (ICP) of Ar/Cl<sub>2</sub> gas mixture. The etch rate of BTO thin films as well as the BTO/SiO<sub>2</sub> and BTO/PR etch selectivity were measured as functions of Ar/Cl<sub>2</sub> mixing ratio (0~100% Ar) at a constants gas pressure (6 mTorr), total gas flow rate (50 sccm), input power (700 W) and bias power (200 W). The etch rate of BTO thin films decreased with increasing Ar fraction. To analyze the etching mechanism an optical emission spectroscopy (OES), double Langmuir probe(DLP) and surface analysis using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were carried out.

**Keywords:** Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>(BTO), Etch, OES, ICP, XPS

#### 1. 서 론

최근 메모리 소자인 DRAM (dynamic random access memory)의 고집적화에 따라 셀 면적은 감소하지만 축전 용량을 유지하기 위하여 기존의 Silicon oxide(SiO<sub>2</sub>), Silicon nitride(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)을 대신할 수 있는 고유전체 물질의 연구가 증가하고 있다 [1,2]. 고유전체 물질인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>(BTO)는 높은 유전상수, 낮은 누설전류, 작은 유전손실, 낮은 결정화 온도 등에 장점을 가지고 있으며, 이 물질은 DRAM 뿐만 아니라 다층의 축전기, 압전센서, 필터 등 많은 응용 분야를 가

지고 있다 [3-5].

현재 메모리 반도체 소자는 나노 단위의 공정기술 기반으로 하고 있다. 이러한 메모리 반도체 소자의 축전기에 사용 하는 BTO박막을 미세 패터닝하기 위한 정밀한 식각공정이 필요하다. 그러므로 식각 메카니즘 연구가 선행되어야 하고, 이를 기초로 하여 식각 기술의 최적화가 수행되어야 한다. 그러나 식각 메커니즘에 관한 연구 결과는 제한적으로 발표되었다 [6,7].

따라서 본 연구에서는 BTO 박막을 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 플라즈마를 이용하여 식각하고, 식각 메커니즘을 규명하기위해 DLP (double langmuir probe) 및 OES

a. Corresponding author; hwlee@hanseo.ac.kr

(optical emission spectroscopy)을 이용하여 플라즈마 진단을 수행하여 플라즈마 내의 하전입자와 라디칼의 거동을 조사하였다. 또한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하여 식각된 표면을 확인하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서는 BTO 박막은 직경이 2인치인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 타겟을 제작한 후, RF magnetron sputter를 이용하여 SiO<sub>2</sub>/Si의 기판위에 박막을 증착시켰다. 증착 당시 압력(p)은 8.5 mTorr 이고, 증착온도는 700°C 이다. BTO 박막을 식각하기 위해 고진공 하에서 고밀도 플라즈마를 형성하는 ICP 식각 장비를 사용하였다 [8]. BTO 박막의 식각 실험시 공정조건은 압력(p) 6 mTorr, 총 가스 유량(q) 50 sccm, ICP 파워 700 W 그리고 바이이어 파워 200 W로 고정하였으며 Ar/Cl<sub>2</sub> 혼합가스를 사용하여 Ar가스유량을 (0~100%)로 변화시켰다. BTO박막 구조에서 SiO<sub>2</sub>층은 하부물질로 사용되고, 감광막의 식각 마스크 재료로 사용되므로, 이들의 식각 선택비를 추출하였으며, 식각된 BTO박막, SiO<sub>2</sub>, 감광막의 두께는 Tencor Instrument의 Alpha step 500 surface profiler 을 사용하여 측정하였다. BTO박막의 식각 메커니즘을 도출하기 위하여 DLP (DLP2000, Plasmart Inc.)를 사용하여 플라즈마 내의 하전입자의 거동을 추출하였다. 그리고 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마 내에서 화학종들의 특성을 조사하기 위하여 OES (FC-UV600-2 JINYOUNG Inc.)분석을 하였다. 식각 전후의 BTO 박막 표면분석을 하기 위해 VG scientific의 ESCALab 220-IXL 장비를 사용하여 XPS 분석하였으며 X-ray source로는 Mg Ka 1253.6 (eV)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar/Cl<sub>2</sub> 에 Ar 가스비율 변화에 따른 BTO 박막과 SiO<sub>2</sub> 및 감광막의 식각속도를 나타낸 것이다. Ar 가스 비율이 늘어날수록 BTO 박막의 식각 속도가 32~0.8 [nm/min]로 감소하였다. SiO<sub>2</sub> 및 감광막의 경우에는 BTO 박막의 식각속도와 유사한 경향을 보였다. SiO<sub>2</sub> 28.5~4.2 [nm/min], 감광막 195~110 [nm/min]을 측정하였으며, 감광막과 SiO<sub>2</sub> 와의 높은 식각 선택비를 얻기 위해서는 낮은 Ar 유량이 유리함을 보여준다.

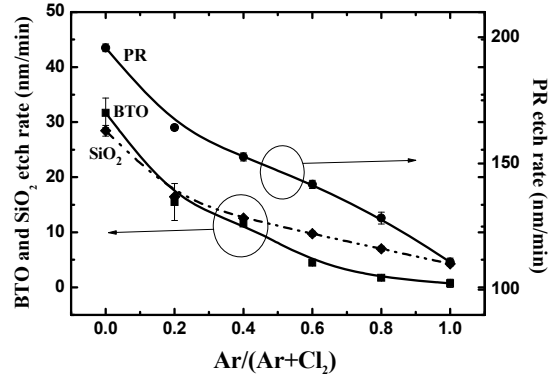


Fig. 1. Etch rate of BTO thin films and SiO<sub>2</sub>, PR as variations of Ar/Cl<sub>2</sub> gas mixing ratio.

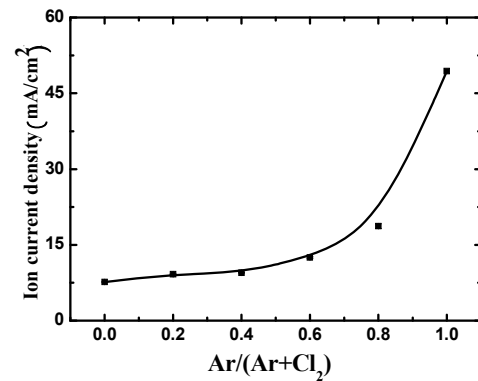


Fig. 2. Measured ion current density as variations of Ar/Cl<sub>2</sub> gas mixing ratio.

Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마의 특성을 진단하기 위하여 DLP를 사용하였다. 그림 2는 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합에서 Ar 가스의 비율이 증가함에 따른 이온 전류 밀도를 나타낸 것이다. Ar 가스 유량이 증가함에 따라 이온 전류 밀도가 7.6~50 [mA/cm<sup>2</sup>] 까지 증가하였다. 이것은 Ar 가스 비율이 증가함에 따라 전체 플라즈마의 이온 밀도가 증가한다는 의미이며, 기존의 연구결과와 일치한다 [9].

그러나 BTO 박막의 식각속도와는 반대되는 경향을 알 수 있었다 [그림1]. 이 결과로 플라즈마의 이온밀도가 식각에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 물리적 식각이 아니라 화학적 식각이 주 식각 메커니즘이라고 추론할 수 있다.

BTO 박막의 식각 속도에 무엇이 중요한 활성종인

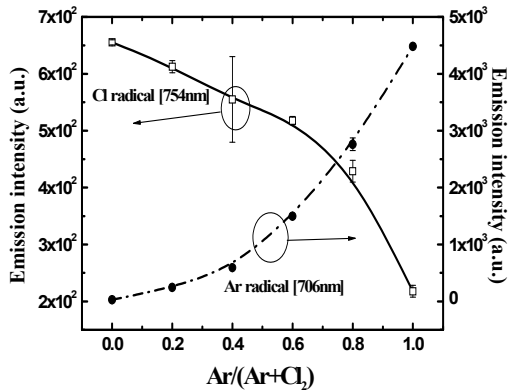


Fig. 3. Intensity of Cl (754 nm) and Ar (706 nm) as variations of Ar/Cl<sub>2</sub> mixing ratio.

지 알아보기 위해 OES에서 광세기 변화를 구하여 Cl 라디칼과 Ar 라디칼의 농도 변화를 조사하였다. 그림 3은 Cl [754 nm] 및 Ar [706 nm]의 방출 광세기의 변화를 나타낸 것이다 [10]. Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합비에서 Ar 가스 비율이 증가함에 따라 Cl [754 nm] 광세기는 감소하였다. 반면에 Ar 가스 유량이 증가함에 따라 Ar [706 nm]의 광세기는 증가하였다. Cl 라디칼의 광세기와 BTO 박막의 식각속도는 유사한 경향을 보였다.(그림1). 가스 혼합비중 Ar 100% 비율에서는 화학 반응 없이 Ar가스의 스퍼터링에 의한 물리적 식각 효과만 있게 되어 식각 속도가 가스혼합비 중에서 가장 낮은 것으로 해석된다.

따라서 우리는 BTO 박막의 식각속도와 플라즈마 진단인 OES 및 DLP 를 분석한 결과, 주 식각 메커니즘은 화학적인 식각이라 사료되며 Cl 라디칼이 주 식각반응 활성종이라고 해석할 수 있었다.

Ar/Cl<sub>2</sub> 가스로 BTO 박막을 식각할 때, BTO 박막의 표면에 형성되는 휘발성 식각 부산물은 BaCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub> 이며, 이들의 끓는점은 BaCl<sub>2</sub>는 1560°C, TiCl<sub>4</sub> 136.45°C 이다 [11].

Ba 와 Cl 의 결합에 의해 형성되는 BaCl<sub>2</sub>의 끓는점은 매우 높은 반면에, TiCl<sub>4</sub>의 끓는점은 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 그러므로 BTO 박막을 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 의해 식각하는 경우, Ti 원소가 식각 속도를 결정하는 인자로 작용하게 된다.

Ar/Cl<sub>2</sub> 가스로 BTO 박막을 식각할 때, BTO 박막의 표면에 형성되는 휘발성 식각 부산물은 BaCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub> 이며, 이들의 끓는점은 BaCl<sub>2</sub>는 1560°C, TiCl<sub>4</sub>

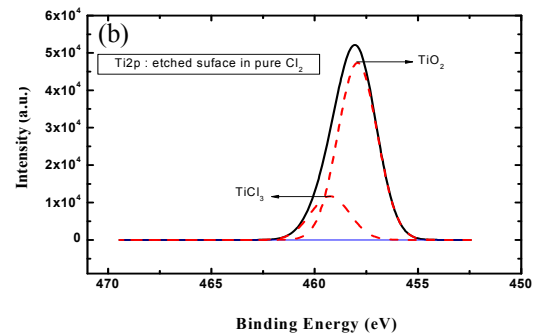
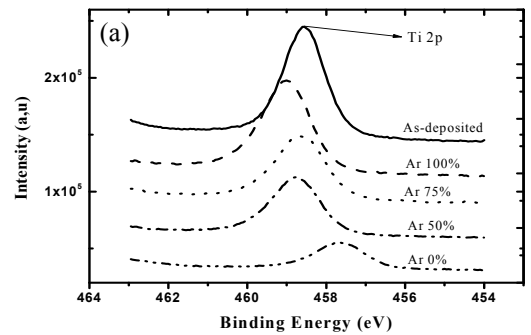


Fig. 4. (a) The spectrum of Ti2p with as variations of Ar/Cl<sub>2</sub> gas mixing ratio, (b) the deconvoluted Ti2p spectra at pure Cl<sub>2</sub>

136.45°C 이다 [11]. Ba 와 Cl의 결합에 의해 형성되는 BaCl<sub>2</sub>의 끓는점은 매우 높은 반면에, TiCl<sub>4</sub>의 끓는점은 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 그러므로 BTO 박막을 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 의해 식각하는 경우, Ti 원소가 식각 속도를 결정하는 인자로 작용하게 된다.

그림 4는 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합비에 따른 Ti 2p의 스펙트럼 변화를 보여준다. Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 노출되어 식각이 진행된 시료에서 Ti 2p-O 피크를 검출하였다 [12]. 그림 4(a)를 살펴보면 Ar/Cl<sub>2</sub>에서 Ar 가스의 비율이 감소함에 따라 결합 에너지는 변화하여 458 eV의 TiO<sub>2</sub>에서 Ti의 식각 부산물인 TiCl<sub>x</sub> (x=1,2,3)로 화학적 결합상태가 변해가고 있는 것으로 사료된다. 그림 4(b)는 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합비중 Cl<sub>2</sub> 가스의 비율이 100% 조건에서 Ti 2p 피크의 스펙트럼을 각 피크 세기를 가우스 분포로 가정한 후 역접합(deconvolution)분석한 것이다. 그림을 살펴보면 459.3

eV의  $TiCl_3$  피크, 458 eV의  $TiO_2$  피크를 확인할 수 있었다. 이로써 Ti의 식각 부산물인  $TiCl_x$ 가 존재함을 확인하였으며, BTO 박막의  $Ar/Cl_2$  식각 메커니즘은 화학적인 식각이며 Cl 라디칼이 주 식각반응 활성종이라고 결론 내릴 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 ICP 식각 장비를 이용하여 BTO 박막을  $Ar/Cl_2$  플라즈마로 식각하였다. BTO 박막 구조에서  $SiO_2$ 층은 하부물질로 사용되고, 감광막의 식각 마스크 재료로 사용되므로, 이 둘의 식각 특성을 추출하여 식각 선택비를 구하였다.  $Ar/Cl_2$  가스에서 Ar 가스의 혼합비가 증가함에 따라 BTO 박막의 식각 속도는 감소하였으며,  $Cl_2$  가스의 비율이 100%인 조건에서 31.7 [nm/min]으로 가장 높은 식각 속도를 보였다.  $SiO_2$  및 감광막에 대한 BTO 박막의 식각 선택비는  $Cl_2$  가스의 혼합비율이 가장 큰 경우에서 가장 높은 결과를 얻었다. DLP 측정결과 Ar 가스비율이 증가함에 따라 전체 플라즈마 이온전류 밀도는 증가하였고, 이는 BTO 박막의 식각속도와 반대되는 경향을 보였다. OES 측정 결과 Ar 가스비율이 증가함에 따라 Cl 라디칼은 증가, Ar 라디칼은 감소하였으며, Cl 라디칼은 BTO 박막의 식각속도와 유사한 경향을 보였다. XPS 분석 결과로부터 Ar 가스 비율이 감소에 따라 결합력은 변화하였으며, 이에 따라 Ti의 식각 부산물인  $TiCl_x$  ( $X=1,2,3$ )으로 화학적 결합 상태가 변화하고 있는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 우리는 BTO 박막을  $Ar/Cl_2$  플라즈마를 이용한 식각 메커니즘은 화학적인 반응 식각이며 Cl 라디칼이 주요한 플라즈마 주 활성종이라 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부, 산업기술연구회의 협동연구 사업 일환인 “3D Printed 전자소자기반 그린 스마트 카드 Platform 기술” 사업의 지원에 의한 것입니다.

#### REFERENCES

- [1] L. Liao, J. Bai, Y. C. Lin, Y. Qu, Y. Huang, and X. Duan, *Adv. Mater.* **22**, 1941 (2010).
- [2] K. H. Kim, B. Damon, Lehn, P. V. Rao, and R. G. Gordon, *Apl. Phys. Lett.* **89**, 133512 (2006).
- [3] M. C. Blanco-Lopez, B. Rand, and F. L. Riley, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 281 (1997).
- [4] S. Kumar, V. S. Raju and T. R. N. Kutty, *Mater. Sci. Eng. B.* **142**, 78 (2007).
- [5] Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh, *Physics Today*, **51**, 22 (1998).
- [6] A. Werbowy, P. Firek, J. Chojnowski, A. Olszyna, J. Szmidt, and N. Kwietniewski, *Phys. Stat. Sol.*, **4**, 1578 (2007).
- [7] A. Efremov, N. K. Min, S. Kim and M. Kim, S. Nahmd, and K. H. Kwon, *Microelectronic. Eng.* **85**, 1584 (2008).
- [8] M. Kim, N. K. Min, S. J. Yun, H. W. Lee, Efremov A and Kwon K. H, *Microelectron. Eng.* **85**, 348 (2008).
- [9] Y. H. Ham, A. Efremov, N. K. Min, H. W. Lee, S. J. Yun, and K. H. Kwon, *J. Appl. Phys.* **48**, 08HD04 (2009).
- [10] S. W. Na, M. H. Shin, Y. M. Chung, J. G. Han, S. H. Jeung, J. H. Boo and N. E. Lee, *Microelectronic. Eng.* **83**, 328 (2006).
- [11] R. David and Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press LLC, Washington, DC, (1998) p. 4.
- [12] N. Catalin and M. Cernea, *J. Optoelectron Adv. M.*, **8**, 1879 (2006).