

## Tunable 소자 응용을 위한 PST 박막의 식각특성

김종식, 김창일

중앙대학교

### Etching characteristics of PST thin films for tunable device application

Jong-Shik Kim, Chang-Il Kim

Chung Ang University

#### Abstract

Etching characteristics of (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub>(PST) thin films were investigated using inductively coupled chlorine based plasma system as functions of gas mixing ratio, RF power and DC bias voltage. It was found that increasing of Ar content in gas mixture lead to sufficient increasing of etch rate and selectivity of PST to Pt. The maximum etch rate of PST film is 562 Å/min and the selectivity of PST film to Pt is 0.8 at Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) of 20 %. It was proposed that sputter etching is dominant etching mechanism while the contribution of chemical reaction is relatively low due to low volatility of etching products.

**Key Words** : Etching, Inductively coupled plasma, PST, XPS

### 1. 서론

최근에 전기적으로 튜너블 믹서(tunable mixers), delay line, 필터(filters), 커패시터(capacitor), 발진기(oscillators), 공진기(resonators) 그리고 위상 배열기(phase shifters)와 같은 튜너블 마이크로파 소자(tunable microwave device)를 위한 강유전체(ferroelectric)와 상유전체(paraelectric) 박막의 응용에 많은 관심이 있다[1,2,3]. 강유전체 재료는 인가된 전계로 유전상수의 조정 가능성을 포함하는 충분한 장점을 가지고 있다. 큐리 온도(Curie temperature)와 실온(room temperature)의 가까운 값으로 특성화된 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (BST) [4], PST [5], (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> (PCT) [6] 그리고 비슷한 titanates와 같은 강유전 물질은 튜너블 마이크로파 응용을 위하여 잘 연구되었다. .

Normura와 Sawada는 (Pb<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹(ceramic) 시스템의 다결정(polycrystalline) 시료

를 연구하였고, PbTiO<sub>3</sub> (PTO) ( $T_c=485^{\circ}\text{C}$ ,  $T_c$ :큐리 온도(Curie temperature))로부터 SrTiO<sub>3</sub> (STO) ( $T_c=-237^{\circ}\text{C}$ )까지의 일련의 완전한 고체 용해(solid solution)도를 확립하였다[7]. STO 박막은 실온에서 입방체 상(cubic phase)을 가지는 반면에 결정화 온도(crystallization temperature)는 BST 박막의 결정화 온도와 비교하여 낮다. 한편 유전 상수는 또한 BST 박막의 유전 상수 보다 낮다. Tetragonal PTO 박막은 실온에서 STO 박막의 유전 상수 보다 더 높은 유전 상수를 보인다. H. J. Chung 등은 STO 내로 납 산화물(lead oxide)의 첨가는 유전 상수를 증가할 뿐만 아니라 보다 낮은 증착 온도를 얻는다고 제안하였다[5]. Pb<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (PST)박막은 높은 유전상수를 가진 상유전 특성을 가져오는 실온 아래에서 큐리 온도를 가진다. 따라서 PST 박막의 높은 유전 상수와 낮은 결정화 온도에 기인하여 튜너블 소자 응용에 이용할 수 있다. 그러나 PST 박막을 Gbit DRAM 커패시터의 유전물질로 응용하기 위해서는 PST

박막의 패터닝이 필수적인데 현재까지 PST 박막의 식각 특성이나 식각 메커니즘 등이 보고 되지 않았다.

본 연구에서는  $Cl_2/Ar$  플라즈마를 이용하여 PST 박막을 식각하였다. 또한 식각 변수인 가스 혼합비, RF 전력과 직류 바이어스 전압 변화에 따른 식각 속도를  $\alpha$ -step를 이용하여 측정하였다. 또한, 식각 전후의 PST 박막의 표면반응을 분석하기 위하여 XPS를 사용하였다.

## 2. 실험

PST 박막의 제조는 MOD 방법으로 제작하여 최종적으로 200 nm 두께의 PST 박막을 제작하였다. PST 박막의 식각은 ICP 식각 장비를 이용하여  $Cl_2/Ar$  가스 혼합비에 따라 식각하였다. 이 때 ICP는 석영창 위에 나선형의 유도 코일을 배치하고, 이 코일과 웨이퍼 전극에 13.56MHz의 RF 전력을 인가하였다. 각 공정 변수는  $Cl_2/Ar$  가스 혼합비, RF 전력, 직류 바이어스 전압이었으며, 15 mTorr의 반응로 압력, 20 sccm의 총 가스유량과 25 °C의 기판 온도로 고정시켰다. 식각속도는 Tencor사의  $\alpha$ -step 500을 이용하여 측정하였다. 식각 전후의 PST 박막의 표면 반응을 VG Scientific사의 ESCALAB 250 XPS 장비를 이용하여 분석하였다. 이 때 XPS 장비는 250 watts의 방사 에너지를 가지는 Al  $K_{\alpha}$ (1486.6 eV)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$  가스의 혼합비에 따른 PST 박막과 Pt의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이 때 식각 공정 변수는 20 sccm의 총 가스유량, 700 W의 RF 전력, -150 V의 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로 압력, 25 °C의 기판 온도로 고정시켰다.  $Cl_2$  가스를 20 %까지 첨가함에 따라 PST 박막의 식각률은 증가하였다. 그러나, 20 % 이상  $Cl_2$ 를 첨가함에 따라 PST 박막의 식각률은 감소하였다. 이는 PST 박막을 식각하는데 있어서 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과에 의한 식각뿐만 아니라 화학반응에 의해 식각이 촉진됨이라 생각된다.  $Cl_2$  플라즈마에서 PST 박막의 식각 시  $PbCl_4$ (b.p.: 50 °C),  $SrCl_2$ (b.p. : 1250 °C) and  $TiCl_4$ (b.p. : 136 °C) 등의 식각 부산물이 예상

되지만  $TiCl_4$ 의 낮은 휘발성으로 인해 식각 부산물을 탈착시키기 위하여 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 필요하다[7]. 그러나 Pt의 식각 시  $Cl_2$  가스의 첨가에 따라 식각률은 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이는 Pt의 식각 시 이온에 의한 물리적인 효과 보다는 화학적인 식각의 도움을 받는다고 생각된다. 그러므로 Pt 식각률의 급격한 감소로 인해 전체적으로 식각 선택비는 증가한다. 그림 1에서 보듯이 PST 박막의 최대 식각률을 보이는 조건은  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가 20 %인 조건에서 562 Å/min이며 그때의 식각 선택비는 0.8 이었다.

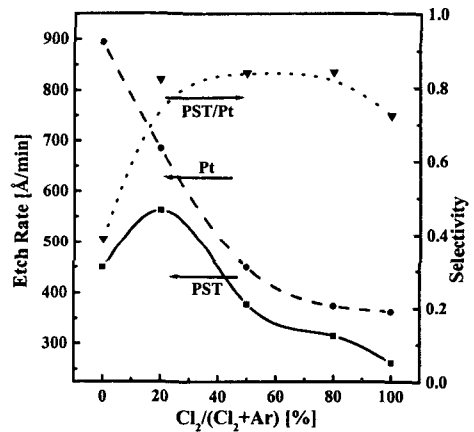


그림 1.  $Cl_2/Ar$  가스의 혼합비에 따른 PST 박막과 Pt의 식각률과 식각 선택비.

Fig. 1. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to Pt as a function of  $Cl_2/Ar$  mixing ratio.

그림 2는  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가 20 %인 조건에서 총 가스유량은 20 sccm, 하부의 직류 바이어스 전압은 -150 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판 온도는 25 °C로 고정하였고 RF 전압을 500 W에서 800 W까지 변화시키면서 PST 박막과 Pt의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. RF 전압이 증가함에 따라 PST 박막과 Pt의 식각률은 각각 242 Å/min에서 603 Å/min, 315 Å/min에서 953 Å/min으로 증가한다. 이는 전력이 증가함에 따라 PST 박막을 식각 할 수 있는 Ar 이온 및 Cl 라디칼의 농도가 증가하여 그림 2와 같이 식각률이 증가하는 경향이 나타난다고 생각된다. 반면에 RF 전력

이 증가함에 따라 PST 박막과 Pt의 식각 선택비는 증가하다 감소하는 경향을 보이거나 많은 변화가 없음을 나타낸다.

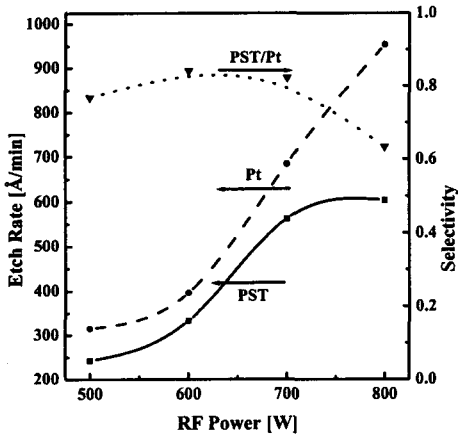


그림 2. RF 전력에 따른 PST박막과 Pt의 식각률과 식각 선택비.

Fig. 2. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to Pt as a function of RF Power.

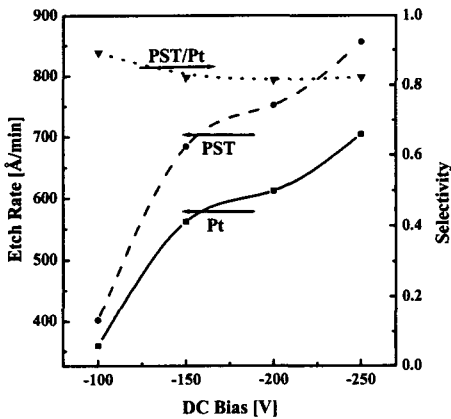


그림 3. 직류 바이어스 전압에 따른 PST 박막과 Pt의 식각률과 식각 선택비.

Fig. 3. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to Pt as a function of DC bias voltage.

그림 3은 직류 바이어스 전압을 -100 V에서

-250 V로 변화시켰을 때 PST 박막 및 Pt의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이 때의 총 가스 유량은 20 sccm, 가스 혼합비는  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$  가 20 %, RF 전력은 700 W, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판 온도는 25 °C로 고정하였다. 직류 바이어스 전압을 -100 V에서 -250 V로 변화 시킴에 따라 PST 박막과 Pt의 식각률은 각각 359 Å/min에서 704 Å/min, 402 Å/min에서 856 Å/min으로 증가하였다. 이는 직류 바이어스 전압이 증가하면 Ar 이온들이 웨이퍼로 향하는 충돌에너지가 증가하게 되고, 물리적인 스퍼터링 효과를 크게하여 식각률이 증가하는 결과를 보인다고 판단된다. 반면에 PST 박막과 Pt의 식각 선택비는 거의 변화가 없는데 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 PST 박막과 Pt의 식각 시 기여하는 정도가 비슷하기 때문이라고 사료된다.

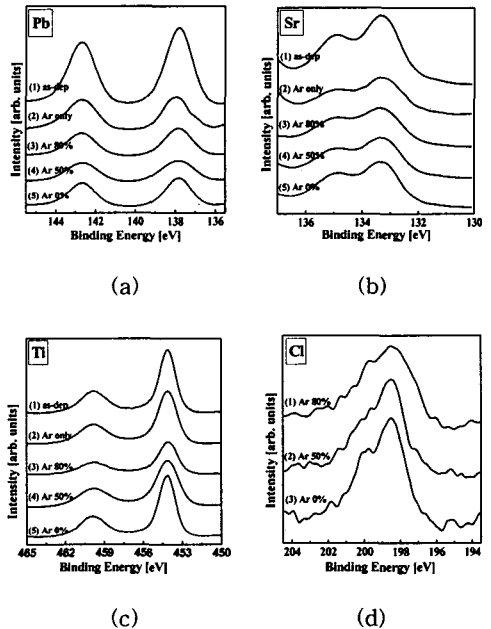


그림 4.  $Cl_2/Ar$  혼합비에 따라 식각된 PST 박막의 표면에서 (a) Pb 4f, (b) Sr 3d, (c) Ti 2p, (d) Cl 2p 피크의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. (a) Pb 4f, (b) Sr 3d, (c) Ti 2p, (d) Cl 2p XPS narrow scan spectra of PST surface etched with  $Cl_2/Ar$  Gas mixing ratio.

PST 박막의 Pb, Sr, Ti 물질들이 Cl 라디칼과 박막 표면에서 어떻게 반응하여 식각되는지를 연

구하기 위하여 가스의 혼합비 변화에 따라 각각의 물질들에 대하여 XPS narrow scan을 수행하였다.

그림 4는 Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합비에 따라 식각된 PST 박막의 표면에서 Pb, Sr, Ti, Cl 피크의 변화를 나타낸다. 그림 4 (a)는 Pb 4f의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. 137.8 eV에서 PbO의 피크가 나타났다[7]. 이 스펙트럼에서 PbO 피크 이외에는 다른 새로운 피크들이 나타나지 않으며, 피크들이 변하지 않는다. 또한, 스펙트럼 (4)에서 가장 낮은 PbO의 피크를 볼 수 있다. 이것은 Pb가 약간의 Cl과 결합하여 쉽게 휘발되는 특징이 있다고 사료되며 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과의 도움을 받아 식각된다고 사료된다. 그림 4 (b)는 Sr 3d의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있는데, 133.2 eV와 133.8 eV에서 Sr과 SrO 피크가 각각 나타났다. 스펙트럼 (3) ~ (5)에서 Cl<sub>2</sub> 가스가 증가할수록 Sr, SrO 피크가 증가함을 볼 수 있다. 이는 Cl<sub>2</sub>의 가스비가 증가하면 PST 박막의 식각 과정에서 Sr과 Cl 라디칼이 반응하지만 낮은 증기압으로 인해 표면에 잔존하는 양이 많아진 것으로 생각된다. 따라서 이러한 화학적인 식각 부산물을 제거하기 위해서는 Ar 이온에 의한 스퍼터링이 필요할 것으로 생각된다. 그림 4 (c)는 Ti 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. 80 %의 Cl<sub>2</sub> 가스 혼합비에서 피크가 가장 작음을 볼 수 있다. 스펙트럼 (2) ~ (5)를 비교하면 스펙트럼 (3)에서 Ti 2p 피크가 최소로 나타나고 있으며, 스펙트럼 (4), (5)에서 다시 피크가 커짐을 알 수 있다. 이러한 사실들은 Ti가 Cl 라디칼과 반응을 하지만 Ti-O 결합의 결합이 더 강하므로 이온에 의한 스퍼터링 효과에 의해서 식각된다고 사료된다. 그림 4 (d)는 Cl 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼 (1) ~ (3)의 피크는 PbCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub>의 중첩된 피크라 생각되며 스펙트럼 (1)에서 최소의 피크를 볼 수 있다. 이는 PST 박막의 모든 물질이 Cl 라디칼과 반응을 하여 Ar 이온의 스퍼터링의 도움을 받은 화학적인 부산물에 의해 식각이 진행된다고 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서, PST 박막은 유도결합 플라즈마 시스템을 이용하여 식각을 하였다. PST 박막의 식각

에는 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 사용하였다. Ar 플라즈마에 Cl<sub>2</sub> (20 %)를 첨가하였을 때 PST 박막의 최고 식각률인 562 Å/min을 얻었으며, 이 때 Pt에 대한 식각 선택비는 0.8이었다. 높은 PST 박막의 식각률을 얻기 위해서는 식각 부산물의 낮은 휘발성으로 인해 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 필요하며 화학적인 식각과 함께 이온에 의한 물리적 스퍼터링 효과가 필요하다.

#### 참고 문헌

- [1] L. A. Knauss, J. M. Pond, S. J. Horwitz, D. B. Chrisey, C. H. Mueller, and R. Treece Appl. Phys.Lett., 69 (1992) 25
- [2] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, and R. L. Pfeffer, Thin Solid Films, 374 (2000) 34
- [3] P. C. Joshi and M. W. Cole, Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 289
- [4] T. Kawahara, M. Yamamuka, A. Yuuki, and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) 4880
- [5] H. J. Chung and S. I. Woo, J. Vac. Sci. Technol., B 19 (2001) 275
- [6] H. Y. Guo, J. B. Xu, Ian H. Wilson, Z. Xie, and E. Z. Luo, Physics Letters A, 294 (2002) 217
- [7] B. Dibeneditto and C. J. Cronan, J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 364
- [8] David R. Lide, CRC handbook of chemistry and physics, CRC Press LLC, Washington D.C., 1998, p. 4-66.