

## Ar/Cl<sub>2</sub> plasma에서 CH<sub>4</sub> 첨가에 따른 BLT 박막의 식각특성 및 선택비 향상

김종규, 김관하, 김경태, 우종창, 김창일  
 중앙대학교 전자전기공학부

### Improving the etch properties and selectivity of BLT thin film adding CH<sub>4</sub> gas in Ar/Cl<sub>2</sub> plasma

Jong-Gyu Kim, Gwan-Ha Kim, Kyoung-Tae Kim, Jong-Chang Woo, and Chang-Il Kim  
 School of Electrical and Electronic Engineering, Chung-Ang University

**Abstract** - Ar/Cl<sub>2</sub>, Ar/CH<sub>4</sub> 및 Ar/Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 유도결합 플라즈마의 가스 혼합비에 따른 BLT 박막의 식각 메커니즘과 선택비, 식각 후 박막 표면의 조성변화를 조사하였다. BLT 박막의 최대식각률은 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서의 Ar 가스 혼합비가 80%일 때 50.8 nm의 값을 보였다. 이 때, 1 sccm의 CH<sub>4</sub> 첨가를 통하여 선택비와 식각률을 개선할 수 있었다. 박막 표면의 XPS 분석을 통해 BLT 박막 표면의 조성변화는 Cl 원자와의 반응에 의한 화학적 식각 손상이 H 원자와의 반응에 의한 그것보다 크다는 것을 알 수 있었다.

#### 1. 서 론

강유전체 비휘발성 메모리(FRAM)는 스위칭 속도가 빠르고, 전원 없이도 정보를 저장할 수 있다. 또한, 강유전 박막의 성장과 전극 및 passivation 층의 제작이 현재의 실리콘 공정을 이용할 수 있는 장점이 있다. 강유전 물질 중 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>는 우수한 강유전 특성을 가지고 있으나, 유전체의 피로현상, 분극 특성의 변화 및 누설 전류가 큰 단점이 있다. 이에 반하여 (Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BLT)는 피로현상에 대한 저항성이 좋으며, 매우 큰 분극값을 가진다. 더욱이 비납계열의 물질이므로 환경 친화적이다. 강유전체 박막을 채용한 고집적 FRAM을 제조하기 위하여 강유전체 박막의 패터닝이 필요한데 플라즈마 식각 시 플라즈마에 노출된 표면에서 화학정량을 유지하면서 강유전체 물질과 전극의 미세 패턴을 형성하는 식각 공정의 개발이 필요하다. 식각 공정은 수직인 식각 형상제어, 하부층이나 마스크 물질에 대한 식각 선택비, 빠른 식각 속도, 그리고 하부 회로에 대한 손상이 없어야 한다. 현재까지 낮은 전자의 온도, 기판에 도달하는 이온의 유량과 에너지의 제어가 용이한 유도결합 플라즈마(ICP)를 이용한 강유전체 박막의 식각 공정의 개발이 활발하게 진행되어 왔다[1-3]. 그러나 현재까지 ICP 식각 장비를 이용한 BLT 박막의 식각에서 BLT 박막의 식각과 Si substrate 등과의 선택비 향상에 있어서 난관을 극복하지 못하고 있다.

본 논문에서는, Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마와 Ar/CH<sub>4</sub> 플라즈마를 이용하여 가스의 조성비에 따른 BLT 박막의 식각률을 조사하였고 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 CH<sub>4</sub> 첨가를 통한 선택비 향상을 도모하였다. 또한 식각을 통해 파생되는 BLT 박막표면의 화학 조성의 변화를 X-ray photoemission spectroscopy (XPS)를 이용하여 분석하였다.

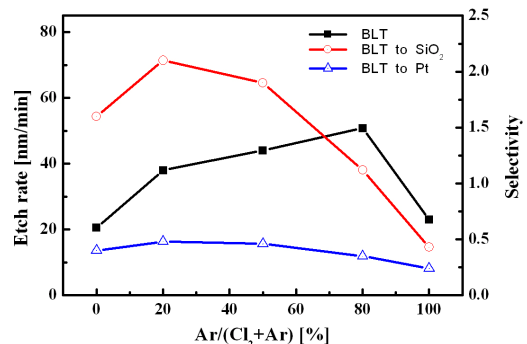
#### 2. 실험 방법

BLT 박막은 스펀 코팅법을 이용하여 참고문헌 [4]에서와 같이 준비되었다. 본 실험에 사용된 ICP의 장비 구조는 다음과 같다. ICP의 원동형 반응로의 재질은 Al이고, 하부 전극은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 어노다이징 되었고, 반응로의 내경은 26 cm이다. ICP 플라즈마를 형성하기 위한 안테나는 3.5 턴을 가지는 구리코일 형태이고, 13.56 MHz 주파수를 가지는 rf 전원이 연결 되었다. 안테나는 24 mm 두께의 석영으로 반응로와 분리되어 있다. 플라즈마가 발생하는 유효 높이는 9 cm 이다. 그리고 기판에 도달하는 이온의 에너지를 조절하기 위하여 하부에 13.56 MHz의 rf 전원이 연결 되었다. 반응로는 mechanical pump와 터보 분자 펌프를 이용하여 base 압력을 10<sup>-5</sup> Torr 이하로 유지하였다. 모든 실험에서 가스 총 유량은 20 sccm으로 고정하였고, Ar은 Cl<sub>2</sub> 플라즈마와 CH<sub>4</sub> 플라즈마에 0% - 100%까지 변화시키며 측정하였다. 이후 최적의 식각률을 보이는 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합비의 플라즈마에 CH<sub>4</sub> 가스를 첨가하여 식각 선택비 향상을 도모하였다.

Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 노출된 BLT 박막표면의 화학 조성의 변화는 XPS [VG-Scientific ESCALAB 250 spectrometer] 분석을 이용하여 관찰하였다. 이때, X-ray 전력은 220 W이었고, 전압과 전류는 각각 15 kV와 11.1 mA 이었다. 25 eV의 pass energy를 이용하여 Bi, La과 Ti에 대한 narrow scan 분석을 하였다.

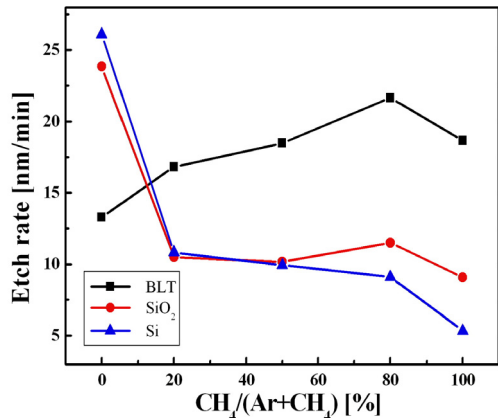
#### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마의 가스 조성비에 따른 BLT 박막의 식각률과 Pt와 SiO<sub>2</sub> 박막에 대한 BLT 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이 데이터에서 Ar 플라즈마에서의 BLT 박막의 식각률이 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서의 그것보다 더 높은 것을 볼 수 있는데, 이는 BLT 박막을 식각하는 데 있어서 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링이 Cl에 의한 화학적 식각보다 유효하다는 것을 나타낸다. 또한 Ar 가스의 혼합비가 0%에서 80% 까지 증가함에 따라 BLT 박막의 식각률은 2.5배가량 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 Ar 가스의 비율이 80%를 넘어가면서 식각률은 급격히 감소한다. 이는 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 Ar<sup>+</sup>의 bombardment에 의한 물리적 스퍼터링을 통해 금속 (Bi, La, Ti) - O 결합의 파괴를 통해 Cl와 금속 (Bi, La, Ti)간의 화학적 결합을 촉진시키며 이러한 과정을 통해 박막 표면에 형성되는 염화금속물의 탈착을 야기한다. 식각률은 식각면에서의 Cl 원자의 밀도와 유량의 감소와 자유공간에서의 fraction의 증가, 이 두 가지 프로세스의 경쟁을 통해 Ar 가스의 혼합비가 80% 정도의 범위 내에서 최댓값을 보인다.



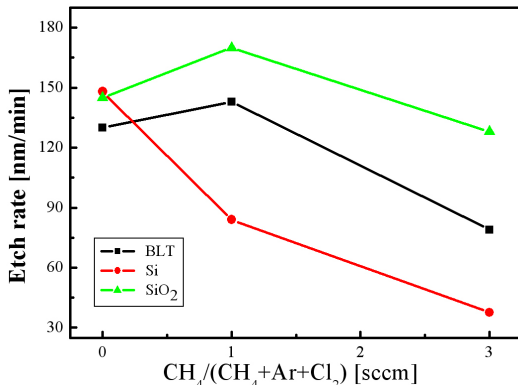
〈그림 1〉 Etch rate of BLT films as well as selectivity of BLT films to SiO<sub>2</sub> and Pt films as a function of Ar/Cl<sub>2</sub> gas mixing ratio.

그림 2는 Ar/CH<sub>4</sub> 플라즈마의 가스 조성비에 따른 BLT 박막의 식각률과 Si와 SiO<sub>2</sub> 박막의 식각률을 나타낸 것이다. 이 데이터에서 CH<sub>4</sub> 플라즈마에서의 식각률은 18.7 nm/min으로 Ar 플라즈마에서의 식각률인 13.3 nm/min보다 높은 것을 알 수 있는데 이는 BLT 박막의 식각에 있어서 수소 원자에 의한 화학적 식각이 물리적 스퍼터링보다 유효하다는 것을 의미한다. 또한 20%의 Ar 가스가 첨가되었을 때 BLT 박막의 식각률은 21.7 nm/min으로 최대식각률을 보이는 것을 알 수 있는데 이는 10%의 측정오차를 고려하였을 때, 순수한 CH<sub>4</sub> 플라즈마에서의 식각률과 비교하여 더 높은 값을 가진다고 쉽게 설명할 수 없고 역시 수소 원자에 의한 화학적 식각이 가장 유효하다고 설명할 수 있다. 그러나 D. Husain 등은 참고문헌 [5]에서 Bi와 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스 사이에서의 반응을 통해 폴리머를 형성한다는 것을 발표하였고, 이는 20% Ar 가스의 첨가를 통해 Ar 이온의 물리적 스퍼터링에 의해 BLT 박막의 식각률이 최대가 된다는 것을 알 수 있다. 그러나 이는 그림 1에서의 최대식각률과 비교하였을 때, 많은 차이를 보이는데 이는 BLT 박막의 식각에 있어서 CH<sub>4</sub> 플라즈마가 Cl<sub>2</sub> 플라즈마보다 유효하지 않다는 것을 의미한다. 또한 CH<sub>4</sub> 가스의 첨가에 Si, SiO<sub>2</sub> 막의 식각률이 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이는 식각 선택비 향상에 있어서 크게 도움이 될 수 있고 이를 이용하여 CH<sub>4</sub> 가스 첨가를 통한 선택비 향상을 도모할 수 있다.



〈그림 2〉 Etch rate of BLT thin films, SiO<sub>2</sub>, and Si films as a function of Ar/CH<sub>4</sub> gas mixing ratio.

그림 3은 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 CH<sub>4</sub> 가스를 첨가함에 따른 BLT 박막 및 Si, SiO<sub>2</sub> 막의 식각률의 변화를 나타낸 것이다. 이 데이터에서 CH<sub>4</sub> 가스를 1 sccm 첨가하였을 때 BLT 박막의 식각률이 최대가 되는 것을 볼 수 있는데 이는 수소 원자 또는 라디칼에 의한 화학적 식각에 의하여 BLT 박막의 식각률이 증가하는 것이다. 그러나 CH<sub>4</sub> 가스의 첨가율이 증가함에 따라 BLT 박막의 식각률이 크게 감소하게 되고 이는 CH<sub>4</sub> 가스의 해리로 인한 Cl<sub>2</sub>의 해리율이 감소하게 되어 식각률이 저하되는 것이다. 또한 CH<sub>4</sub> 가스의 첨가로 인해 Si substrate 막의 식각률이 현저히 저하되는 것을 볼 수 있는데 이를 통해 식각 선택비가 크게 증가하였다. 이는 그림 2에서 예상하였던 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.



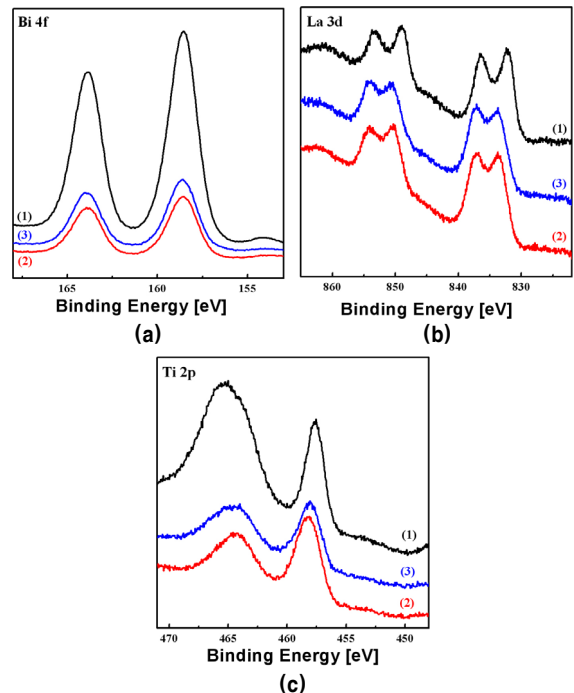
〈그림 3〉 Etch rate of BLT thin films, SiO<sub>2</sub>, and Si films as a function of CH<sub>4</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) gas mixing ratio.

그림 4는 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마와 CH<sub>4</sub> 가스 첨가에 따른 각 Bi, La과 Ti에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3 (a)는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4f<sub>5/2</sub> (바인딩 에너지: 163.8 eV)와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4f<sub>7/2</sub> (바인딩 에너지: 158.5eV)를 포함한 Bi 4f의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. 모든 스펙트럼에서 약 3 eV 정도의 낮은 결합에너지를 가지는 금속 Bi 피크는 나타나지 않았다. 이 데이터로부터, 순수한 Ar 가스에서 식각한 후의 bismuth oxide와 관련된 피크들이 감소하였으나 그 위치는 변화하지 않음을 알 수 있다. 또한 80%의 Ar 가스 혼합비에서의 식각에 있어서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크의 위치가 높은 바인딩 에너지 쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 그러나 CH<sub>4</sub> addition에 의한 피크의 이동은 나타나지 않았다. 이는 식각된 박막의 표면에 BiCl<sub>x</sub>가 남아있음으로 야기되는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 결합이 이온층들에 의해 파괴되고 금속 Bi와 Cl 원자와의 반응이 동시에 일어나는 것으로 사료된다. Bi-산소와 Bi-Cl의 결합에너지가 매우 근접하여 나타나기 때문에 더 자세한 해석은 어렵다.

그림 3 (b)는 La 3d의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. Metallic lanthanum (La 3d<sub>5/2</sub> = 838.8 eV)과 lanthanum-oxides (La 3d<sub>5/2</sub> = 834.5 eV)를 나타내는 100% Ar과 80% Ar 가스 혼합비에서 식각된 박막에서의 피크를 포함한다. 이는 La가 Cl 원자와 결합하여 비휘발성 식각부산물을 형성한다는 것을 말한다.

그림 3 (c)에서, 457.9 eV에서의 피크는 TiO<sub>2</sub> 2p<sub>3/2</sub>와 관련된 것이다. Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서의 식각 후, Ti은 Cl 원자와 반응하여 TiCl<sub>4</sub>를 형성한다. 그러나 457.9 eV ~ 458.1 eV 사이에 존재하는 TiO<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub> 피크 간의 차이를 구분하기 힘들며 이는 TiO<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub>의 결합에너지차가 0.1

eV 정도이기 때문이다. 또한 Ti-Cl 결합은 위에서 언급한 바와 같이 낮은 용융점을 갖기 때문이다. 따라서 Ti은 자연스러운 탈착으로 인해 모든 대역에서 오직 하나의 피크만을 보이는 것으로 사료된다. 그러나 식각된 박막 표면에서의 잠재적인 오염물질이 없더라도, 또한 Cl<sub>2</sub> 가스를 포함하는 플라즈마에서 BLT 박막의 식각에 있어서 박막의 격자 결합을 야기할 수 있다.



〈그림 4〉 XPS narrow scan spectra Bi, La and Ti as function of gas mixture: (a) Bi4f, (b) La3d, and (c) Ti2p; (1) As-dep, (2) Ar/Cl<sub>2</sub> mixture, (3) Ar/Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture

#### 4. 결 론

본 논문에서는 Ar/Cl<sub>2</sub>, Ar/CH<sub>4</sub> 및 Ar/Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 유도결합 플라즈마 소스를 이용하여 가스 혼합비에 따른 BLT 박막의 식각 메커니즘과 식각 선택비에 대하여 조사하였다. 이 때 Ar 가스의 혼합비가 80%일 때, BLT 박막의 식각률은 50.8 nm/min의 최대식각률을 보였다. 또한 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 1 sccm의 CH<sub>4</sub> 가스 첨가를 통하여 선택비 향상뿐 아니라 BLT 박막의 식각률을 증가시킬 수 있었다.

XPS narrow scan을 이용하여 BLT 박막의 식각 전후 표면조성의 변화를 관찰하여 Ar 이온에 의해 가속되는 Cl 원자와의 화학적 반응이 손상을 일으키는 주요한 원인이 됨을 확인하였다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] T. H. An, J. Y. Park, G. Y. Yeom, E. G. Chang, and C. I. Kim, "Effects of BCl<sub>3</sub> addition on Ar/Cl<sub>2</sub> gas in inductively coupled plasmas for lead zirconate titanate etching", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 18, p. 1373, 2000
- [2] J. K. Jung and W. J. Lee, "Dry etching characteristics of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films in CF<sub>4</sub> and Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> inductively coupled plasmas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, p. 1408, 2001
- [3] Y. H. Im, J. S. Park, C. S. Choi, R. J. Choi, Y. B. Hahn, S. H. Lee, and J. K. Lee, "Dry etching of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films in Cl<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 19, p. 1315, 2001
- [4] 김경태, 김동표, 김창일, 김태형, 강동희, 심일운, "FRAM 응용을 위한 건조온도에 따른 BLT 박막의 강유전 특성", 전기전자재료학회 논문지, 16권, 4호, p. 265, 2003
- [5] D. Husain, L. Krause, and N. K. H. Slater, "Kinetic studies of reactions involving ground state Bi(64S) atoms by time-resolved resonance fluorescence", J. Chem. Soc., Faraday Trans. Vol. 2 p. 73, 1977.