



## BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에서의 Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> 박막의 표면반응

김동표, 엄두승, 김관하, 우종창, 김창일\*

중앙대학교 전자전기공학부

### Surface Reaction of Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> Thin Films in Inductively Coupled BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar Plasma

Dong-Pyo Kim, Doo-Seung Um, Gwan-Ha Kim, Jong-Chang Woo, Chang-Il Kim\*

School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University

(Received December 3, 2008; revised December 19, 2008; accepted December 30, 2008)

#### Abstract

The etch of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> (NKN) thin film was performed in BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasma. It was found that the 1sccm addition BCl<sub>3</sub> (5%) into Cl<sub>2</sub>/Ar plasma caused a non-monotonic behavior of the NKN etch rate. The maximum etch rate of NKN was 95.3 nm/min at BCl<sub>3</sub> (1 sccm)/Cl<sub>2</sub> (16 sccm)/Ar (4 sccm), 800 W ICP power, 1 Pa pressure and 400 W bias power. The NKN etch rate shows a monotonic behavior as the bias power increases. The analysis of the narrow scan spectra of XPS for both as-deposited and etched NKN films allowed one to assume ion assisted etch mechanism. The most probable reason for the maximum etch rate can be defined as a concurrence of chemical and physical etch pathways.

Keywords: NKN, ICP, Etch, XPS

## 1. 서 론

최근 강유전체 물질은 비휘발성 메모리(nonvolatile ferroelectric random access memory: FRAM), 압전 소자와 저손실 마이크로파 소자 등과 같은 다양한 전자소자 분야에 이용되고 있다<sup>1)</sup>.

지금까지 연구되어온 다양한 강유전체 물질 들 중에서 (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> (NKN) 박막은 상온에서의 낮은 유전 손실과 적절한 유전 상수와 같은 우수한 유전 특성과 압전 상수가 높은 압전 특성을 가지고 있다<sup>2-4)</sup>. 그러므로 NKN 박막은 FRAM의 응용 분야에서 (Sr,Bi)TiO<sub>3</sub>와 (Pb,Zr)TiO<sub>3</sub> 박막들이 가지는 문제점을 극복할 수 있는 물질로 각광을 받고 있다. 또 NKN 박막을 고집적 FRAM에 적용하기 위하여서는 CD 변화가 적으며, 정밀한 패턴 전사가 가능한 비등방성 식각 공정 개발이 필수적이다. 지금까지 NKN 박막의 식각에 관한 연구 논문은 거의 전

무하다고 할 수 있다. 본 연구실의 이전 실험에서 보고된 바와 같이 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 이용하여 77.8 nm/min의 최대 식각 속도를 얻을 수 있었고, 이때의 Cl<sub>2</sub>:Ar의 기체 혼합비는 8(16 sccm):2(4 sccm) 이었다<sup>5)</sup>. NKN 박막이 높은 식각 속도를 얻기 위한 문제점이 비휘발성 금속염화 식각 부산물이라는 것을 확인하였다.

따라서 본 논문에서 식각 속도 향상을 위하여 산화물 식각에 많이 사용되고 있는 BCl<sub>3</sub> 기체를 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에 첨가하였고, BCl<sub>3</sub> 첨가비, 바이어스 전압과 공정 압력의 변화에 대한 NKN 박막의 식각 속도의 변화를 관찰하였다. BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마와 NKN 박막 구성 물질들과의 반응은 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 관찰 하였다.

## 2. 실험방법

NKN 박막의 식각 실험에 사용된 샘플들은 참고

\*Corresponding author. E-mail : cikim@cau.ac.kr

Table 1. Plasma etch process parameters

Parameters	Units	Rangges
Substrate Temp.	°C	40
Cl <sub>2</sub> /Ar Flow rate	sccm	20
RF ICP power	W	800
Process pressure	pa	1
BCl <sub>3</sub> Flow rate	sccm	1~3
Bias power	W	100~500

문헌 5]에서 설명한 바와 같은 MOD 방법으로 (100) Si 기판위에 증착되었다. ICP 식각 장치와 BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합기체를 이용하여 NKN 박막 식각 실험을 수행하였다. BCl<sub>3</sub>의 첨가 이유는 산소와 반응하여 BCl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>와 같은 휘발성 부산물을 형성하기 때문에 금속 산화물의 식각공정에 많이 사용하기 때문이다<sup>6)</sup>. ICP 식각 장치는 플라즈마 형성을 위하여서 13.56 MHz RF 전원이 3.5턴의 구리 코일에 연결되었고, 이 구리 코일은 24 mm 두께의 quartz 평판에 의하여서 플라즈마가 형성되고 식각이 진행되는 공정 챔버와 분리되었다. 플라즈마가 발생하는 유효 높이는, 즉 하부 전극으로부터 quartz까지의 거리, 14 cm이다. 하부 전극에 기판으로 입사되는 이온들의 에너지를 제어하기 위하여 13.56 MHz를 가지는 RF 전원을 연결하였다. 모든 식각 실험은 표 1에 나타난 공정 조건에 따라서 수행되었다. Cl<sub>2</sub>/Ar의 기체 혼합비는 8(16 sccm):2(4 sccm)로 고정하였다. NKN 박막의 식각 속도는 KLA Tencor사의  $\alpha$ -step 500을 사용하여 측정하였다. 식각 메커니즘을 규명하기 위하여서는 플라즈마와 박막 표면사이의 반응의 관찰이 요구되는 데, 이를 위하여 식각 전/후의 NKN 박막 표면의 XPS 분석을 수행하였다. 식각 전의 샘플을 기준으로 하여, 플라즈마에 노출된 박막 표면에서 narrow scan 분석을 수행하였으며, Na, K, Nb와 O의 core binding energy의 이동과 peak intensity의 변화를 관찰하였다. XPS 분석 실험을 위하여서 ICP 챔버에서 식각 공정을 수행한 후 약 24시간 대기 중에 노출되었다. XPS 분석은 ESCALAB사의 220-IXL 장비를 이용하여 실시되었다. XPS 분석에 사용된 X-ray 소스는 Mg(K $\alpha$ )로서 1253.6 eV의 에너지를 가지고 있다. 박막 표면에서의 화학 반응 성분과 화학 결합 상태를 관찰하기 위하여 20 eV 또는 40 eV의 에너지 대역에서 narrow scan 분석을 수행하였다.

### 3. 결과 및 검토

BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에서의 NKN 박막의 식각 특

성을 관찰하기 위하여 NKN 박막의 식각 속도와 SiO<sub>2</sub>에 대한 식각 선택비를 BCl<sub>3</sub> 첨가비, 바이어스 전력과 공정 압력을 변화하면서 식각 실험을 수행하였다.

그림 1은 BCl<sub>3</sub> 첨가비에 따른 NKN 박막의 식각 속도와 SiO<sub>2</sub> 박막에 대한 식각 선택비를 나타내고 있다. Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합기체에 BCl<sub>3</sub> 기체를 1 sccm에서 3 sccm까지 첨가하였다. 이때 ICP 전력과 dc 바이어스 전력은 각각 800 W와 400 W로 고정하였다. 그리고 공정 챔버의 압력은 1 Pa로 고정하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이, BCl<sub>3</sub>를 1 sccm 첨가하였을 때 NKN 박막의 식각 속도는 95.3 nm/min으로 증가하였다. 그리고 BCl<sub>3</sub>의 첨가비가 2 sccm 이상 증가하면서 NKN의 박막 속도는 감소하였으며, 3 sccm BCl<sub>3</sub> 첨가하였을 때 NKN 박막의 식각 속도는 64.2 nm/min이었다. 일반적으로 BCl<sub>3</sub>는 BCIO 결합을 형성하여 표면으로부터 산소를 효과적으로 제거할 수 있다. 그러므로 BCl<sub>3</sub>를 1 sccm 첨가하였을 때 NKN 박막의 표면으로부터 효과적으로 산소를 제거하게 됨으로써, Na, K Nb와의 화학 반응에 증가하였기 때문으로 사료된다. 그리고 플라즈마 내에 존재하고 있는 Ar<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>와 BCl<sub>3</sub><sup>+</sup> 양이온이 박막의 표면과 충돌함으로써 표면의 반응성을 증대 시키고 또한 비휘발성 식각 부산물을 스퍼터링 하게 되기 때문에 식각 속도가 증가한 것으로 사료된다<sup>7,9)</sup>. SiO<sub>2</sub> 박막에 대한 NKN 박막의 식각 선택비 특성도 NKN 박막의 식각 속도와 같은 경향을 보이고 있다.

KCl과 NaCl의 낮은 휘발성을 고려한다면, NKN 박막의 식각 속도의 증가는 휘발성을 가지는 KClO

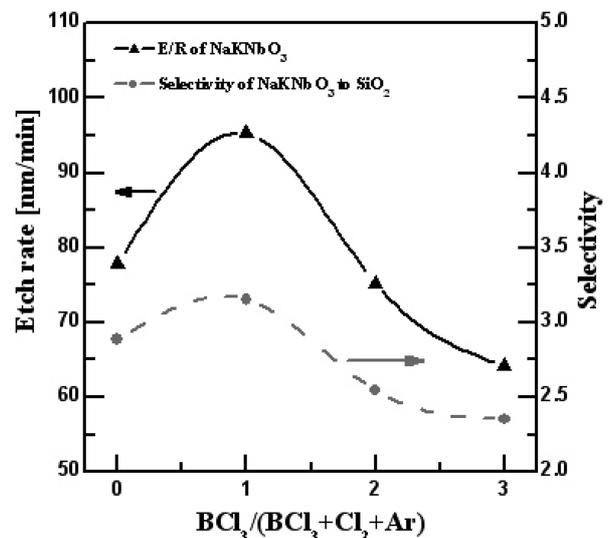


Fig. 1. The NKN etch rate and selectivity to SiO<sub>2</sub> as function of BCl<sub>3</sub> flow rate in Cl<sub>2</sub>/Ar mixing chemistry.

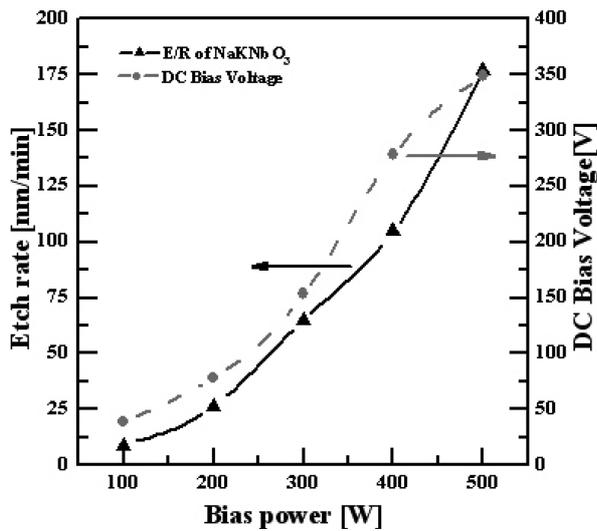


Fig. 2. The NKN etch rate and DC bias voltage as function of DC bias power.

또는 NaClO와 같은 금속산화염화물의 형성으로 가능하다고 볼 수 있다. KClO<sub>3</sub>와 NaClO<sub>3</sub>의 녹는 점은 각각 368°C와 248°C이고, 이것은 KCl과 NaCl의 녹는 점인 771°C와 1465°C보다 상당히 낮다고 할 수 있다. 녹는점이 직접적으로 그 물질의 증기압을 나타내는 것은 아니지만, 일반적으로 녹는점이 낮을 경우 증기압이 높기 때문에 이 녹는점의 비교를 통하여 식각 부산물의 휘발성을 예측할 수 있다<sup>10</sup>. 1 sccm BCl<sub>3</sub>를 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에 첨가하였을 때 NKN 박막의 식각 속도가 향상 되었는데, 이는 B<sup>+</sup>, BCl<sub>3</sub><sup>+</sup>와 Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>와 같은 양이온의 물리적 식각 과정에 의한 비휘발성 식각 부산물이 효과적으로 제거되었기 때문이라고 가정할 수 있다.

그림 2는 DC 바이어스 전력의 변화에 대한 NKN 박막의 식각 속도와 DC 바이어스 전압의 변화를 나타내고 있다. 기체 혼합비는 BCl<sub>3</sub>(1 sccm)/Cl<sub>2</sub>(16 sccm)/Ar(4 sccm)으로 고정하였고, ICP 전력과 공정 압력은 각각 800 W와 1 Pa이었다. 그림 2에 나타난바와 같이, DC 바이어스 전력이 100 W에서 500 W로 증가함에 따라서 DC 바이어스 전압은 -25 V에서 -350 V로 증가하고 있다. 동시에 NKN 박막의 식각 속도는 8.9 nm/min에서 176.7 nm/min으로 증가 하였다. 이는 DC 바이어 전력의 증가에 의하여 바이어스 전압이 증가하게 되었고, NKN 박막의 표면으로 입사되는 양이온들의 입사에너지가 증가하게 됨으로써 NKN 박막의 식각 속도가 증가한 것으로 사료된다. 이 결과는 Cl<sub>2</sub>-계 플라즈마를 이용한 NKN 박막의 식각 공정에서 화학적 식각보다 물리적 식각이 우세하다는 것을 나타내는 것이다.

그림 3은 공정압력의 변화에 대한 NKN 박막의

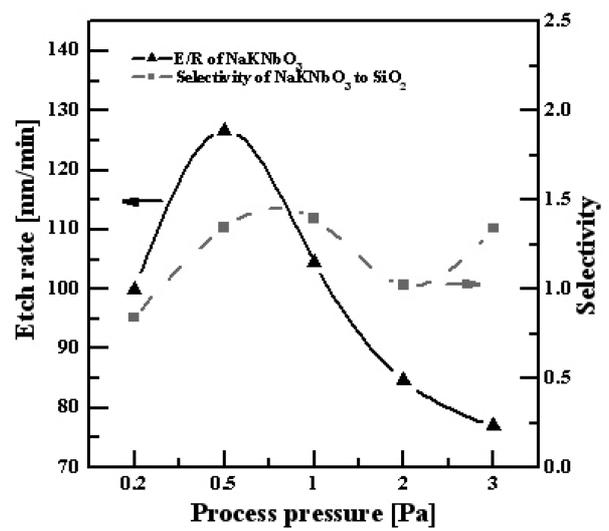


Fig. 3. The NKN etch rate and selectivity to SiO<sub>2</sub> as function of process pressure.

식각 속도와 SiO<sub>2</sub> 박막에 대한 식각 선택비를 나타내고 있다. 그림 3에 나타난 바와 같이, 공정 압력이 0.2 Pa에서 0.5 Pa로 증가함에 따라서 NKN 박막의 식각 속도는 100 nm/min에서 126.6 nm/min으로 증가하였고, 공정 압력이 3 Pa로 더욱 증가함에 따라서 NKN 박막의 식각 속도는 77 nm/min으로 감소하였다. 이는 두 가지 면에서 설명 되어 질수 있다. 첫째, 공정 압력이 0.2 Pa에서 0.5 Pa로 증가함에 따라서 B<sup>+</sup>, BCl<sub>3</sub><sup>+</sup>와 Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>와 같은 양이온들의 부피밀도가 증가하여 물리적 식각요소가 증가한 것이다. 둘째는, 공정압력이 1 Pa에서 3 Pa로 증가한 경우 NKN 박막의 식각 속도가 감소하였는데, 이는 공정압력의 증가에 의한 ion의 자유행정거리의 감소에 의한 이온 에너지의 감소와 Cl 또는 Cl<sub>2</sub>와 같은 라디칼의 증가에 의하여 표면으로부터 많은 비휘발성 식각부산물이 형성되었기 때문으로 사료된다. 이 결과는 그림 2에서 설명한 바와 같이 물리적 식각이 화학적 식각 보다 우세하다는 것을 증명하고 있다.

일반적으로 플라즈마 식각 공정에서 식각 특성은 공정 입력 변수뿐만 아니라 플라즈마내의 식각종과 표면 물질과의 반응에 의하여 형성된 식각부산물의 휘발성에 의하여 영향을 받는다. NKN 박막의 식각 공정에서 식각 부산물인 NbCl<sub>x</sub>(x=3~5), KCl과 NaCl의 녹는점은 각각 205°C, 771°C와 1465°C이다. 이는 KCl과 NaCl은 열 탈착에 의하여 표면으로부터 제거할 수 없다는 것을 의미한다. 그림 1~3에서의 NKN 박막의 식각 실험 결과는 NKN 박막의 식각 메커니즘이 양이온에 의한 물리적 식각이 우세하고, 화학적 식각의 도움을 받는 다는 것을 나타내고 있다.

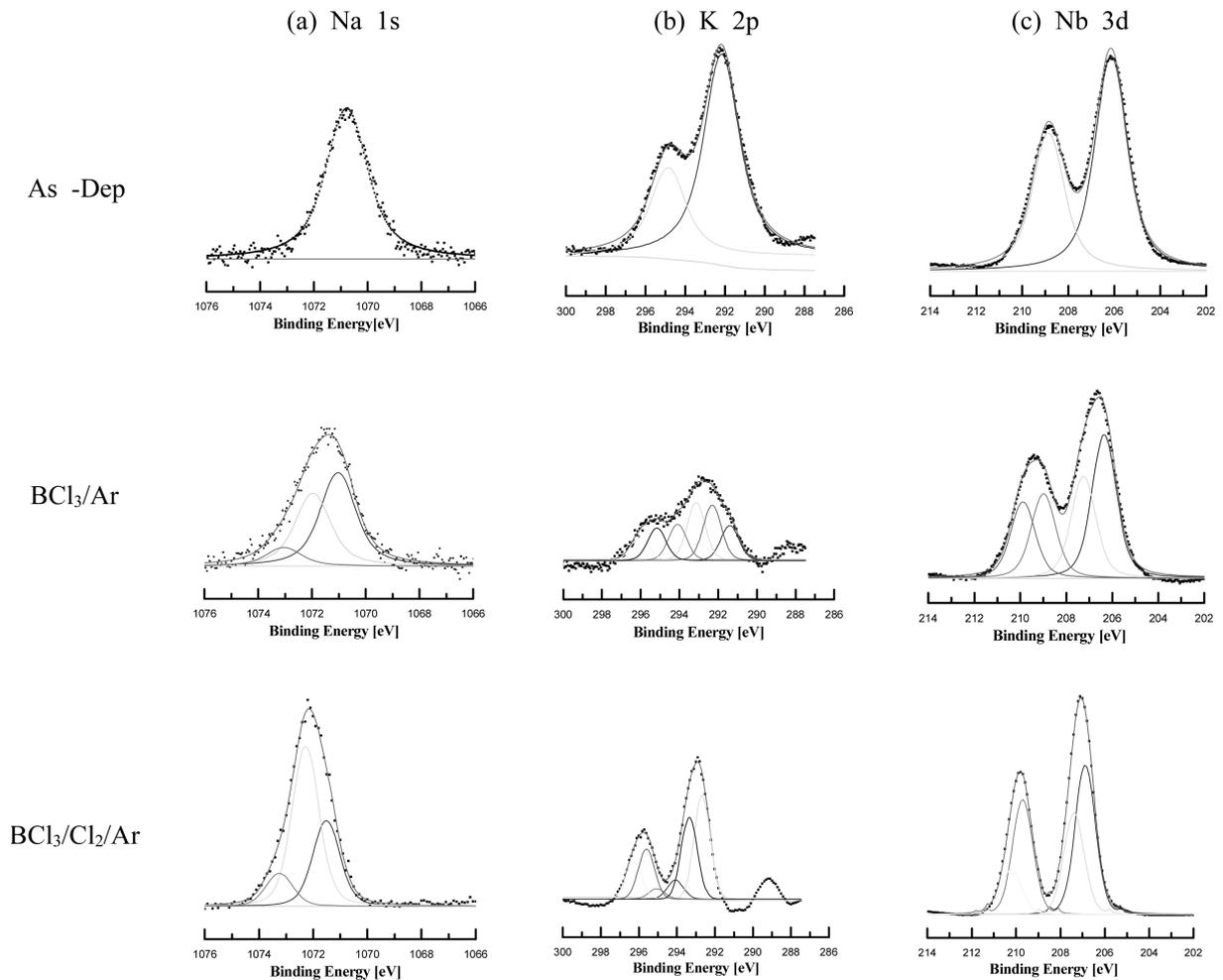


Fig. 4. XPS narrow scan analysis of NKN surface before and after etching in  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$  plasma. (a) Na 1s, (b) K 2p, (c) Nb 3d.

NKN 박막과  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 의 플라즈마 내의 식각 종들과의 표면 반응을 관찰하기 위하여 식각 전후의 NKN 박막 표면을 XPS 분석을 통하여 결합에너지와 그 피크의 세기의 변화를 관찰하였다. 그림 4는 식각 전 NKN 박막과  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 와  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$  플라즈마에서 식각된 NKN 박막 표면에서 얻은 (a) Na 1s, (b) K 2p와 (c) Nb 3d의 XPS narrow 분석 결과를 나타내고 있다. XPS narrow 스펙트럼들은 XPS Curve fitting 프로그램인 “Fitt”를 이용하여 deconvolution하였다.

그림 4(a)에 나타난 바와 같이, Na 1s narrow 스펙트럼의 1070.7 eV 결합에너지에서 1개의 피크가 관찰 되는데, 이는 식각전 NKN 박막의 Na-O 결합에 해당된다<sup>11)</sup>. 그러나,  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 와  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 에서 식각된 NKN 박막의 표면에서는 이 peak의 세기가 감소하고, 넓어지고 있다. 이 peak들은 세 개로 분리 될 수 있는데, 1071 eV와 1072 eV에 존재하는 peak들은 각각 Na-O와  $\text{Na}_2\text{O}$  결합에 해당되고, 1072.5 eV에 나타나는 peak는 Na-Cl 결합에 의한

것이다. 이 결과는 앞의 NKN 박막의 식각 속도의 변화를 관찰하면서 얻은 NKN 박막의 식각 메커니즘과 잘 일치하고, Na=O 결합이 양이온에 의하여 그 결합이 깨어지고, Na와 Cl 반응하고 있음을 확인 하였다.  $\text{BCl}_3$ 를 포함한 플라즈마에서 식각된 NKN 박막의 표면에서 Na-Cl이 존재하는 것은 NaCl의 녹는점이 약  $1465^\circ\text{C}$ 로 높기 때문이다.

그림 4(b)는 K 2P의 XPS narrow 스펙터럼을 나타내고 있다. 그림 4(b)의 식각 전 NKN 박막의 표면에서 두 개의 peak가 관찰되었는데, 이 peak들은 각각 K  $2p_{3/2}$ -O(292.3 eV)와 K  $2p_{1/2}$ -O 결합(295.2 eV)으로 분리된다. NKN 박막이  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 과  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$  플라즈마에 노출된 후, K(Nb)-O peak들의 세기는 감소하였고, 새로운 peak들이 검출되었다. 291.3 eV와 294.2 eV에서 낮은 결합에너지에서 검출된 두개의 peak들은 각각 K  $2p_{3/2}$ -Cl 결합과 K  $2p_{1/2}$ -Cl 결합이고, 293.2 eV와 296.1 eV의 높은 결합에너지에서 검출된 두개의 peak들은 각각 K  $2p_{3/2}$ -Cl-O 결합과 K  $2p_{1/2}$ -Cl-O 결합이다. 식각 공정 후

K-Cl과 K-Cl-O 결합의 존재와 K-O peak의 감소를 고려한다면, NKN 박막의 K 원소는  $BCl_3/Cl_2/Ar$  플라즈마에서 양이온의 스퍼터링에 의하여 K-O 결합이 분리되고, 표면에서 KCl 또는 KClO 형태의 비휘발성 식각 부산물을 형성하고, 이 식각부산물이 양이온의 스퍼터링에 의한 물리적 방법으로 제거된다는 것을 알 수 있다.

그림 4(c)는 Nb 3d의 narrow 스펙트럼을 나타내고 있다. 식각전 NKN 박막의 표면으로부터 두개의 peak들이 각각 206.1 eV와 208.8 eV에 검출되었는데, 이는 각각 Nb  $3d_{5/2}-O$ 와 Nb  $3d_{3/2}-O$  결합에 의한 것이다. NKN 박막이  $BCl_3/Ar$ 과  $BCl_3/Cl_2/Ar$  플라즈마에 노출된 후, 이 두 peak들의 세기는 크게 감소하였고, 새로운 Peak들이 검출되었다. 297.2 eV와 299.9 eV의 높은 결합에너지에서 검출된 Peak들은 Nb가 Cl의 결합에 의한 Nb  $3d_{5/2}-Cl$ 과 Nb  $3d_{3/2}$ 이다. Nb-Cl과 Nb-O의 결합 에너지가 거의 비슷하다는 것을 고려하면 Nb-O 결합이 존재할 것으로 사료된다.  $BCl_3$ 의  $Cl_2/Ar$  플라즈마 첨가가 NKN 박막의 식각 속도 향상에 미치는 영향은 NKN 박막의 표면으로부터 O peak를 효율적으로 제거되었기 때문에 Nb-Cl의 결합이 증가 하였다고 생각된다. 일반적으로 NbCl은 상대적으로 높은 휘발성을 가지고 있으므로, 낮은 압력에서 자발적인 열적 탈착 현상에 의하여 NKN 박막의 표면으로부터 제거될 것이라고 판단된다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 NKN 박막의 식각 특성을 고찰하기 위하여 ICP 플라즈마 시스템의 공정 변수인 기체 혼합비, DC 바이어스 전력과 압력을 변화시키면서 NKN 박막의 식각 속도의 변화, 선택비의 변화 및 XPS 분석을 통한 표면 반응 실험을 수행하였다. NKN 박막의 식각 속도는  $BCl_3$ 의 첨가비와 압력의 증가에 대하여 최대 식각 속도를 갖는 특성을 확인 하였다. DC 바이어스 전력이 증가 할수록 NKN 박막의 식각 속도가 선형적으로 증가하는 특성이 관찰되었다. 이러한 결과는 반응성 이온식각 메커니즘에서 양이온의 스퍼터링에 의한 물리적 식각 효과가 라디칼과의 반응에 의한 화학적 효과보

다 우세하기 때문이다. NKN 박막의 표면의 XPS 분석 결과에서 Na과 K가 Cl과 결합하여 비휘발성 금속염화물을 형성하는 것을 확인하였고, 또한 Nb-Cl 또는 금속산화염화물과 같은 휘발성 식각 부산물을 형성 한다는 것도 확인하였다. 이는  $BCl_3$ 가  $Cl_2/Ar$  플라즈마에 첨가하였을 때 NKN박막의 식각 속도 증가는  $B^+$ ,  $BCl_3^+$ 와  $Cl_2^+$ 와 같은 양이온의 증가에 따른 양이온의 flux의 증가와 박막의 표면으로부터 O가 BCIO와 같은 부산물을 형성함으로써 Na, K, Nb와 라디칼과의 반응이 증가할 수 있었기 때문이라고 사료된다. 양이온의 충돌은 금속산화물을 스퍼터링 하거나, 금속 산화물 결합을 분리하여 화학 반응을 증진시키고, 또한 비휘발성 식각 부산물을 스퍼터링하여 제거하는 역할을 한다.

#### 참고문헌

1. X. Wang, U. Helmersson, S. Olafsson, S. Rudner, L. Wernlund, S. Gevorgian, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 927.
2. C.-R. Cho, J.-H. Koh, A. Grishin, S. Abadei, S. Gevorgian, Appl. Phys. Lett., 76 (2000) 1761.
3. A. Shibuya, J. H Koh, A. Grishin, V. Kugler, D. Music, U. Helmersson, M. Okuyama, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 688 (2002) C7.7.
4. C. R Cho, I. Katardjiev, M. Grishin, A. Grishin, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 3171.
5. C. M. Kang, G. H. Kim, K. T. Kim, C. I. Kim, Ferroelectrics, 357 (2007) 179.
6. S. J. Yun, A. Efremov, M. S. Kim, D. W. Kim, J. W. Lim, Y. H. Kim, C. H. Chung, D. J. Park, K. H. Kwon, 82 (2008) 1198.
7. E. Meeks, P. Ho, A. Ting, R. J. Buss, J. Vac. Sci. Technol. A, 16 (1998) 2227.
8. H. S. Kim, G. Y. Yeom, J. W. Lee, T. I. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A, 17 (1999) 2214.
9. M. S. Kim, N. K. Min, S. J. Yun, H. W. Lee, A. Efremov, K. H. Kwon, Microele. Eng., 84 (2008) 348.
10. D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", 79 CRC Press, 4-74, 1998.
11. J. Chastain, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer, 1992.