

OES 를 이용한 SBT 박막의 식각 메카니즘 연구

The Study of Etching Mechanism in SrBi₂Ta₂O₉ thin film by Optical Emission Spectroscopy

신성욱*, 김창일*, 장의구*, 이원재**, 유병곤**, 김태형***
(Sung-Uk Shin*, Chang-Il Kim*, Eui-Goo Chang*, Won-Jae Lee**, Byong-Gon Yu**)

Abstract

In this paper, since the research on the etching of SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) thin film was few (specially Cl₂-base), we had studied the surface reaction of SBT thin films using the OES in high density plasma etching as a function of rf power, dc bias voltage, and Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio. It had been found that the etch rate of SBT thin films appeared to be more affected by the physical sputtering between Ar ions and surface of the SBT compared to the chemical reaction in our previous papers^{1,2}. The change of Cl radical density that is measured by the OES as a function of gas combination showed the change of the etch rate of SBT thin films. Therefore, the chemical reactions between Cl radical in plasma and components of the SBT enhance to increase the etch rates of SBT thin films and these results were confirmed by XPS analysis.

Key Words(중요용어) : OES, SBT, etching(식각), Cl₂/Ar, mechanism(메카니즘)

1. 서론

최근, 반도체 생산의 가장 중요한 공정이며 동시에 가장 유지보수비용이 많이 지출되는 플라즈마 식각 반응로내의 플라즈마 특성을 분석하기 위하여 광학적인 방법이 매우 광범위하게 이용되고 있다. 특히, Optical Emission Spectroscopy (OES)는 Langmuir probe가 반응로 내의 플라즈마와 직접 접촉을 하는 것과는 달리 플라즈마에 직접적인 영향을 주지 않으면서 특성을 관찰할 수 있어 고밀도 플라즈마의 식각 특성 관찰에 유용하게 이용된다. 그 원리는 다음과 같다. 식각 공정중 반응로 내의 플라즈

마에 존재하는 전자와 중성 원자가 충돌에 의해서 중성원자가 여기상태로 여기되어 있다 낮은 에너지 준위로 천이하면서 방출된 빛(Optical Emission)을 분석하여 특정 중성 원자가 내는 파장을 검출한다. 즉, 성분 조사가 가능하다[1]. 그 외에도 OES는 임의의 첨가 가스를 소량 플라즈마에 첨부하여 이때 나오는 빛의 크기를 기준으로 플라즈마 반응로 내의 임의의 반응 원자로 부터 나오는 빛의 크기와 비교하여 반응 원자의 상대적 밀도를 측정하는 actinometry방법이 있으며 또한 반도체 식각공정에서는 endpoint를 설정 하는데 이용하기도 한다[2]. 기타, 광학적 방법에는 LIF (laser induced fluorescence) 즉 외부에서 레이저빔을 인가하여 특정 부분의 플라즈마나 입자에 레이저의 에너지를 전달하여 이때 발생하는 빛의 변화를 이용하여 플라즈마의 온도 등을 측정하는 방법이 있다.

* 중앙대학교 전자전기공학부

(서울특별시 동작구 흑석동 221

FAX: 02-812-9651 E-mail: cikim@cau.ac.kr)

** 한국전자통신연구원 회로소자기술연구소

*** 여주대학교 전기과

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시료는 비저항 $0.85\text{-}1.15 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 (100) 붕소를 도핑한 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 실리콘 웨이퍼 위에 저압 화학기상증착 (Low Pressure Chemical Vapor Deposition : LPCVD) 방법에 의해 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ 분위기에서 420°C , 240 mTorr 조건으로 6000 Å의 산화막(SiO_2)층을 성장하였다. 기판위의 하부전극을 형성하기 전에 전극과 산화막 층의 접착력을 강화하기 위하여 300 Å의 Ti층이 증착되었다. Ti 층위에 1000-1500 Å의 Pt 박막이 스퍼터링 방법으로 증착된 뒤, metal organic decomposition (MOD) 방법에 의해 2000 Å의 SBT 박막이 증착되었다. SBT 박막은 전구체로서 Strontium 2-ethylhexanoate, Bismuth 2-ethylhexanoate, tantalum ethoxide를 사용하였고, 용매로써 xylene을 사용하였다. Sr : Bi : Ta의 mole 비율이 0.8 : 2.4 : 2.0 인 혼합용액을 Pt 박막 위에 스핀 코팅 한 후, 핫 플레이트 위에서 40°C 에서 10분 동안 프리 베이킹하였다. 그 후 800°C 의 O_2 분위기에서 10분 동안 열처리하였다. 이와 같이 준비된 시료는 SBT/Pt/Ti/ SiO_2 /Si 구조를 갖는다.

SBT 식각을 위한 식각 장비로는 평판형 유도 결합 플라즈마 식각 장비(ICP)를 이용하여 공정변수에 따른 식각 특성을 관찰하였다. 식각 장비의 반응로는 양극 산화된 Al 재질이고 별개의 13.56 MHz의 rf 파워를 유도코일 전력과 dc 바이어스 전력으로 각각 사용하였다. 공냉 되는 3.5회 감긴 나선형의 구리 코일을 안테나로 사용하였고 코일과 반응로를 분리시키는 석영창과 기판과의 거리는 100mm 였다. 기판의 온도는 칠러를 이용하여 일정하게 유지하였으며 반응로 측면에 석영창을 마련하여 플라즈마 진단에 이용하였다. 식각 가스로는 Cl_2 , Ar을 사용하였으며 $\text{Cl}_2/(\text{Ar}+\text{Cl}_2)$ 플라즈마의 가스 혼합비에 따라 실험하였으며, rf 전력, dc 바이어스 전압 및 반응로 압력은 600 W, -200 V, 15 mTorr로 각각 고정되었다.

식각 공정중 Cl 라디칼의 세기와 반응로 내의 식각 부산물을 검출하기 위하여 OES를 이용하였다. 또한 OES를 이용하여 얻은 결과를 검증하기 위하여 식각 후 시료표면의 화학반응을 알기 위하여 XPS를 이용하여 Sr, Bi, Ta에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼을 분석하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 $\text{Cl}_2/(\text{Ar}+\text{Cl}_2)$ 의 가스 혼합비에 따른

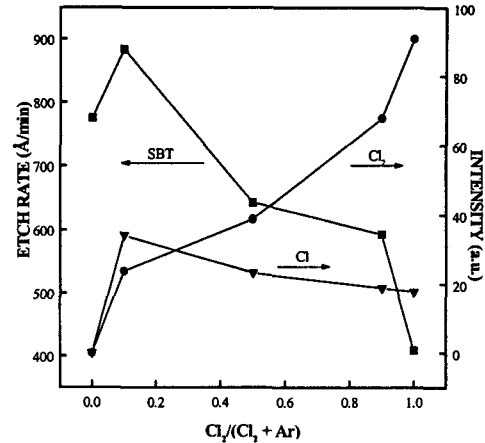


그림 1. SBT 박막의 식각률과 Cl_2 (2579 Å), Cl (4526 Å)의 OES 스펙트럼 세기

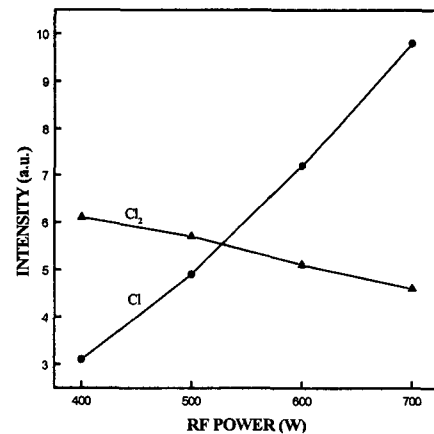


그림 2. SBT 박막의 식각 전 rf 전력에 따른 Cl_2 , Cl의 OES 스펙트럼 세기

SBT 박막의 식각률과 OES를 사용하여 얻어진 Cl_2 (2579 Å), Cl (4526 Å)의 스펙트럼 세기를 나타낸다. rf 전력, dc 바이어스, 가스 유량, 반응로 압력, 기판 온도는 각각 600W, -200V, 30sccm, 15mTorr, 25°C 로 고정시켜 놓았다. 그림 1에서 SBT 박막의 식각률은 0.1의 $\text{Cl}_2/(\text{Ar}+\text{Cl}_2)$ 가스 혼합비에서 890 Å/min으로 최대치를 나타내며, 전체적으로는 Ar의 분압이 감소함에 따라 식각률도 급격히 감소함을 나타내고 있다. 이 결과에서 Cl_2 가스 첨가에 따른 화학적인 조력이 예상되고, SBT 내의 금속원자와 염소가 화학 반응을 통해 SBT 박막의 식각률을 증가시

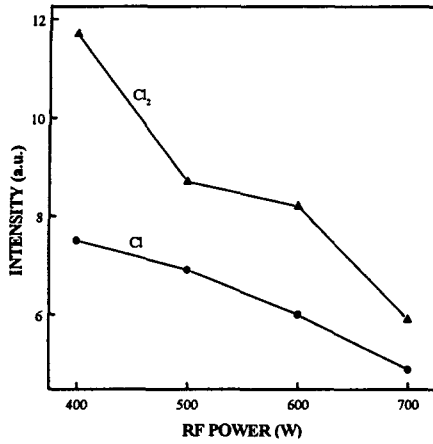


그림 3. SBT 박막의 식각 후 rf 전력에 따른 Cl₂, Cl의 스펙트럼 세기

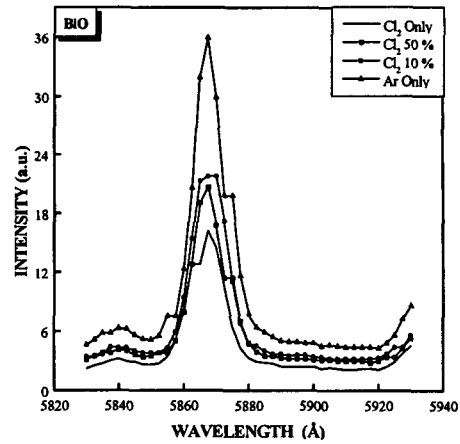


그림 4(b). 가스 혼합비에 따른 BiO(5870Å)의 OES 스펙트럼

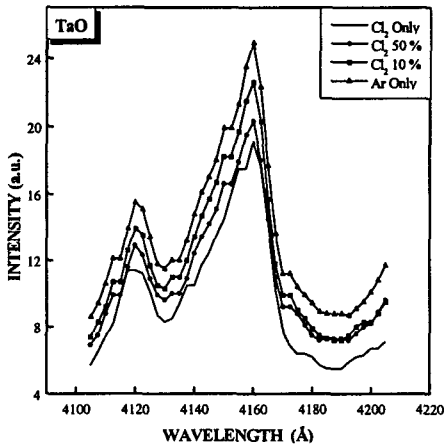


그림 4(a). 가스 혼합비에 따른 TaO(4155Å)의 OES 스펙트럼

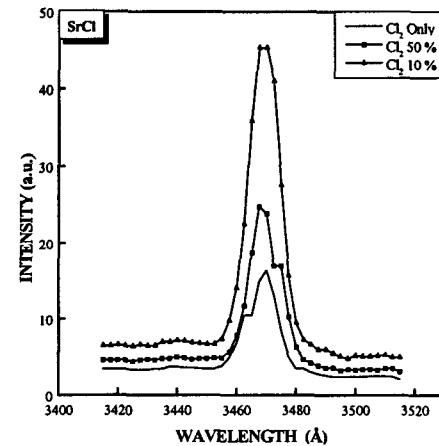


그림 4(c). 가스 혼합비에 따른 SrCl(3465Å)의 OES 스펙트럼

킴을 예상할 수 있다. 그러나, SBT 내의 금속원소인 Sr, Bi, Ta의 할로젠 화합물의 증기압은 매우 낮아 Cl-M(M=Sr, Bi, Ta) 화합물은 비휘발성이며, Ar 이온의 스퍼터링 효과가 감소함에 따라서, 즉 Cl₂의 분압이 0.1 이상으로 증가함에 따라 식각률이 현저히 떨어지고 있음을 알 수 있다. 반응로 내에서 Cl₂ 가스는 Cl, Cl₂^{*}, Cl⁺ 등으로 해리되거나 이온화되는데, 그 대부분이 전력이나 가스 혼합비 등에 의해 크게

좌우된다. 그림 1은 OES를 사용해 actinometry 방법을 이용해 Cl₂의 해리율을 구한 것으로, Cl₂의 분압이 0.1까지 증가 할수록 Cl 라디칼의 세기가 급격히 증가하고 0.1에서 최대값을 가진다. 그러나 Cl₂의 분압이 그 이상 증가하면 Cl 라디칼은 서서히 감소한다. 이는 Cl₂의 분압이 증가함에 따라 높은 에너지를 가진 Ar 이온의 충돌에 의해서 플라즈마 내에서 염소분자들의 결합이 효과적으로 끊어 지고 그에 따라 Cl 라디칼이 많이 생성되기 때문이다. 그러나

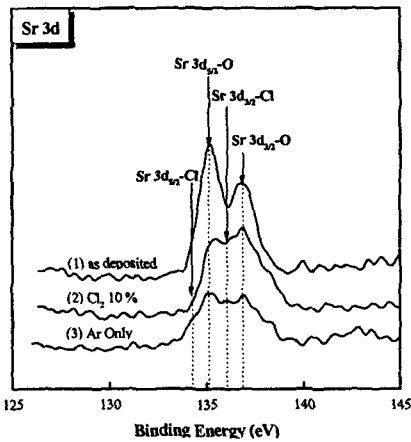


그림 5(a). $Cl_2/(Ar+Cl_2)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Sr 3d의 XPS narrow scan 스펙트럼

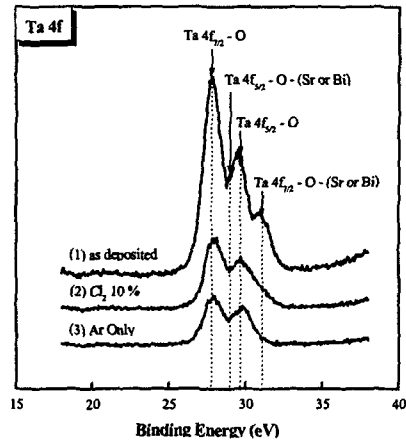


그림 5(c). $Cl_2/(Ar+Cl_2)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Ta 4f의 XPS narrow scan 스펙트럼

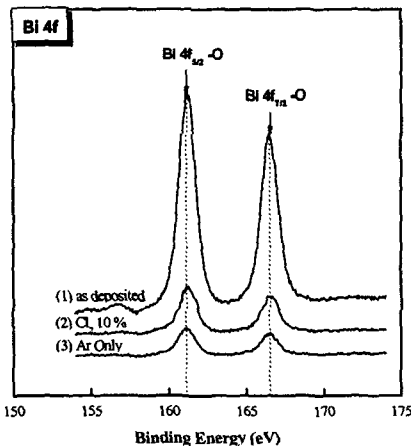


그림 5(b). $Cl_2/(Ar+Cl_2)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Bi 4f의 XPS narrow scan 스펙트럼

Cl_2 의 분압이 0.1 이상 증가한다면 염소분자를 해리할 수 있는 Ar 이온이 감소하게 되고 이에 따라 Cl 라디칼이 서서히 감소한다.

Cl 라디칼의 영향을 좀더 살펴보기 위해서 $Cl_2/(Ar+Cl_2)$ 가스 혼합비를 0.1로 고정하고 rf 전력을 변화시키며 실험했다. 그림 2는 SBT 박막의 식각 전 rf 전력에 따른 Cl_2 , Cl의 스펙트럼 세기를 나

타낸다. 가스 혼합비, dc 바이어스, 가스 유량, 반응로 압력, 기판온도는 각각 0.1, -200V, 30sccm, 15mTorr, 25°C로 고정시켜 놓았다. 그림 2에서 rf 전력이 증가 할수록 Cl 라디칼의 밀도가 비례적으로 증가하고, Cl_2 의 밀도는 전체적으로 rf 전력이 증가함에 따라 서서히 감소함을 나타내고 있다.

그림 3은 SBT 박막의 식각 후 rf 전력에 따른 Cl_2 , Cl의 스펙트럼 세기를 나타낸다. 가스 혼합비, dc 바이어스, 가스 유량, 반응로 압력, 기판온도는 각각 0.1, -200V, 30sccm, 15mTorr, 25°C로 고정시켜 놓았다. 그림 3에서 rf 전력이 증가 할수록 Cl_2 의 밀도는 그림 2와 같이 감소하지만, Cl의 밀도는 그림 2와는 반대로 rf 전력이 증가할수록 감소하고 있다. 이는 Cl_2 가 반응로 내에서 해리되어 생성된 Cl 라디칼들이 SBT 박막의 식각에 이용되었다고 예상된다. 즉, Cl 라디칼들은 SBT 내의 금속원자와 화학 반응을 통해 감소된다.

그림 4는 SBT 박막의 식각공정중 $Cl_2/(Ar+Cl_2)$ 의 가스 혼합비에 따른 식각부산물들의 OES 스펙트럼을 나타낸다. rf 전력, dc 바이어스, 가스 유량, 반응로 압력, 기판온도는 각각 600W, -200V, 30sccm, 15mTorr, 25°C로 고정시켜 놓았다. 그림 4(a)는 가스 혼합비에 따른 TaO(4155Å)의 스펙트럼을 나타낸다. TaO의 스펙트럼은 3747Å과 4155Å에서 나타났으나 TaCl의 스펙트럼은 발견 할 수 없었다. 그림 4(a)에서 $Cl_2/(Ar+Cl_2)$ 가스 혼합비가 증가할수록 TaO의 세기는 감소한다. 이는 Ta가 Cl 라디칼과의 화학적

반응에 의해서 제거되는 것이 아니라 높은 에너지를 가진 Ar 이온들의 충돌에 의해서 제거되기 때문이다. 그림 4(b)는 가스 혼합비에 따른 BiO(5870Å)의 스펙트럼을 나타낸다. BiCl의 스펙트럼은 TaCl과 같이 발견 할 수 없었다. 그림 4(b)에서도 Cl₂/(Ar+Cl₂) 가스 혼합비가 증가할수록 BiO의 세기는 감소한다. 이는 Bi가 높은 에너지를 가진 Ar 이온들의 충돌에 의해서 제거되기 때문이다. 그림 4(c)는 SrCl(3465 Å)의 스펙트럼을 나타낸다. SrCl의 세기는 Cl₂/(Ar+Cl₂) 가스 혼합비가 0.1에서 최대치를 나타낸다. 이는 Sr-O 결합이 Ar 이온 충격에 의해 효과적으로 깨어지고, 깨어진 Sr에 Cl 라디칼이 결합하였기 때문이다. 이러한 결과들로부터 Sr과 결합한 Cl 라디칼들이 SrCl의 식각 반응물을 생성한다는 사실을 OES를 통하여 검출이 가능하다는 것을 알 수 있다.

그림 4에서 나타난 OES 스펙트럼 분석 결과를 검증하기 위하여 SBT 식각에서, Cl 라디칼과 SBT 박막을 구성하는 성분들과의 화학적 반응을 식각 후 SBT 표면의 XPS narrow scan 스펙트럼을 분석하였다. 그림 5는 식각되어진 SBT 박막 표면의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여준다. 그림 5(a)는 Cl₂/(Ar+Cl₂) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Sr 3d의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5(a)에서 Sr-O 결합은 Ar 이온의 충돌에 의해서 깨어지고, 깨어진 Sr 원자는 Cl 라디칼과 화학적 반응을 하여 제거되기 때문에 SrO의 세기는 감소한다. 그림 5(b)는 Cl₂/(Ar+Cl₂) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Bi 4f의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5(b)에서 Bi-Cl 결합과 Bi의 스펙트럼은 찾을 수가 없었으며 Bi-O 결합의 스펙트럼은 Cl₂/(Ar+Cl₂) 가스 혼합비가 증가할수록 감소하였다. 이는 Bi-O 결합이 Cl 라디칼과 거의 화학적으로 반응하지 않는다는 것을 나타내는 것이며 대부분 Ar 이온의 물리적인 충격에 의해서 제거되는 것을 보여준다. 그림 5(c)는 Cl₂/(Ar+Cl₂) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Ta 4f의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5(c)에서 Ta 4f_{7/2}-O와 Ta 4f_{5/2}-O의 결합이 나타나고 있으며, Ta-Cl 결합의 스펙트럼은 찾을 수가 없었다.

이상의 결과들로부터 SBT 박막의 식각 과정은 다음과 같이 예상된다. SBT 박막은 높은 에너지를 가진 Ar 이온 충격에 산소와의 결합이 깨어지고, 적당량의 염소가스의 첨가에 의해 Sr-Cl의 결합을 형성하여 제거된다.

4. 결론

Cl₂/(Ar+Cl₂) 플라즈마를 이용하여 SBT 박막을 식각하였으며, 0.1의 Cl₂/(Ar+Cl₂) 가스 혼합비에서 890 A/min의 식각률을 얻을 수 있었다. OES를 사용하여, 식각 가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 라디칼의 변화를 측정하였으며, OES 스펙트럼 분석을 통하여 SrCl의 화학결합을 확인하였다. 이들 결과들로부터 SBT의 식각속도가 0.1의 Cl₂/(Ar+Cl₂) 가스 혼합비에서 갖는 이유를 설명할 수 있었으며, 이를 검증하기 위해서 XPS 분석을 실시하였다. 결과적으로 OES를 이용하여 10 % Cl₂ 가스 첨가를 통해 SBT 박막의 식각 특성을 향상 시킬 수 있는 이유를 설명할 수 있었다.

감사의글

본 연구는 과학재단의 1999년도 국산연구기기 활용지원 사업에 의해 수행되었음.

참고 문헌

- [1]. P. Herman, "Optical Diagnostics for Thin Film Processing", Academic Press, p.157, 1996
- [2]. P. J. Bengtson, "Glow discharge Optical Emission Spectrometry", John Wiley & Sons Ltd, p.20., 1997