BLT 박막의 건식 식각 특성에 관한 연구

김동표, 김창일
중앙대학교 전자전기공학부

Dry Etching Characteristics of BLT Thin Film

Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim
School of Electrical and Electronic Engineering, Chung-Ang University

Abstract - The effects of etch parameters on dry etching of BLT thin films were ivestigated with ICP etch system in Cl_2/Ar and BCl_3/Cl_2/Ar gas. The etch rate and etch selectivity of BLT films were examined as a function of gas concentration, ICP power, bias power, and pressure. The maximum etch rates of 191.1 nm/min was obtained at the mixed etch condition of BCl_3(20%)/Cl_2/Ar, 700 W ICP RF power, 12 mTorr pressure and 400 W substrate RF power. As ICP power and rf power increased, the etch rate of BLT increased. As pressure increased, the etch rate of BLT decreased. The changes of radicals in both Cl_2/Ar and BCl_3/Cl_2 /Ar plasma were measured with using optical emission spectroscopy (OES).

1. 서 론

$(Bi_{1-x},La_x)TiO_3$ (BLT) 박막은 Bi_2O_3 층을 가지고 있으므로 피로누적특성에 대한 저항성이 우수하고, Bi를 La으로 치환함으로써 화학적 안정성을 가지고 있어서 강유전체 메모리의 강유전체 물질으로 각광을 받고 있는 물질이다[1,2]. 강유전체의 집적도는 식각 공정 중에 발생하는 비휘발성 부산물의 흡착, 화학정량의 변화에 따른 강유전 특성의 저하, 수직 식각 파일 형성의 어려움 때문에 DRAM이나 Flash 메모리보다 집적도 기술이 뒤떨어져 있다. 그러므로 높은 식각 속도와 이온의 에너지의 독립적인 제어가 가능한 식각 시스템이 요구되었기 때문에 고밀도와 이온의 에너지 제어가 용이한 유도결합 플라즈마 (ICP) 식각시스템을 이용한 강유전체 박막의 식각 공정에 대한 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다 [4-9].

본 연구에서는 metal organic deposition (MOD) 방법으로 증착된 BLT 박막을 BCl_3/Cl_2/Ar 혼합가스와 유도결합 식각 장치 (ICP)를 이용하여 식각 실험을 수행 하였다. BLT 박막의 식각 특성은 식각 공정 변수인 가스혼합비, ICP power, DC 바이어스 RF power, 압력에 따른 BLT 박막의 식각 속도의 변화를 관찰하였고, LP(Langmuir probe) 이용하여 측정한 플라즈마 내 이온 전류밀도의 변화와 식각된 BLT 표면에서의 화학조성의 변화를 관찰하여 BLT 박막의 식각 속도를 결정하는 인자를 추출하여 식각 메커니즘을 규명하고자 한다.

2. 실 험

2.1 박막 증착

BLT 박막은 MOD (metal organic deposition) 방법으로 증착하였다. 전구체는 bismuth acetate $[Bi(CH_3CO_2)_3]$, lanthanum-acetate hydrate $[(CH_3CO_2)La_xH_2O]$와 titanium isopropoxide $\{Ti[OCH(CH_3)_2]_4\}$을 사용하였고, 용매는 acetic acid $[CH_3CO_2H]$와 2-methoxyethanol $[CH_3O-CH_2CH_2OH]$을 사용하였다. 열처리 과정에서 Bi 손실을 보충하기 위하여 약 10% 의 bismuth acetate를 과잉 첨가하였다. 최종 용액의 몰 비는 Bi : La : Ti = 3.25: 0.75: 3 이었다. 위와 같이 준비된 BLT 용액은 스피너를 이용하여 Pt(120nm)/Ti(30nm)/SiO_2 /Si 기판 위에 증착하였다. 이 때 4000 rpm에서 30 초 동안 코팅한 후, 유기물질을 제거하기 위하여 핫 플레이트 위에서 400 ℃에서 10분 동안 건조하였다. 이 건조된 박막은 결정화를 위하여 산소분위기와 600 ℃에서 1시간 동안 열처리하였다. 최종 BLT 박막의 두께는 약 200 nm이었다.

2. 2 식각 실험

BLT 박막은 ICP 식각장치에서 Cl_2/Ar과 BCl_3/Cl_2/Ar 가스혼합비를 변화시키면서 식각하였다. 이때, 총유량은 20 sccm, ICP rf 전력은 700 W, 기판 RF power 300 W, 그리고 반응로의 압력은 12 mTorr로 고정하였다. 식각 속도는 BLT 박막을 1분 동안 식각 후, Alpha-step surface profiler [Tencor -step 500]를 이용하여 측정하였고, 가스 혼합비의 변화에 대한 BLT 박막의 식각 속도의 변화 원인을 이해하기 위하여 Cl_2/Ar과 BCl_3/Cl_2/Ar 플라즈마 내의 Cl, BCl, Cl_2 와 Ar 원자의 빛의 방출 세기를 OES[SC Technology PCM 420]를 이용하여 측정하였다.

3. 본 론

그림 1은 Cl_2/Ar 플라즈마에 첨가된 BCl_3량에 대한 BLT의 식각 속도와 SiO_2에 대한 식각 선택비를 나타내고 있다. 그림 1에 나타난 바와 같이 BCl_3 첨가량이 20%까지 증가하였을 때 BLT의 식각 속도는 1175 Å/min에서 1375 Å/min으로 증가하였고, 선택비는 0.37에서 0.41으로 증가하였다. BCl_3를 40% 첨가하였을 경우 BLT의 식각 속도는 975 Å/min으로 감소 하였고, 식각 선택비는 0.36 이었다. 이는 이 Al_2O_3 식각 실험에서 관찰한 결과와 같이 소량의 BCl_3를 첨가한 경우 라디칼인 BCl이 표면의 산화와 결합하여 BClO 식각 부산물을 형성하고, 이 식각 부산물들은 휘발성이 크므로 쉽게 박막의 표면에서 탈착될 수 있다. 그러나 다량의 BCl_3가 첨가되면 표면에 비휘발성 시각 부산물인 B_2O_3층을 형성하여 화학적 결합을 방해하고, 양이온들에 의한 물리적 식각을 감소하게 되어 식각 속도가 감소한다고 보고 되었다. BLT 식각에서도 Al_2O_3와 같이 산소를 포함한 산화물의 일종이므로, BCl_3가 소량 첨가하였을 경우 표면에서 산소를 제거하여 BLT의 금속 성분과 라디칼과의 반응을 촉진하고, 이들 식각 부산물이 표면에서 양이온의 도움을 받아 탈착되기 때문에 식각 속도가 향상된 것으로 판단되고, 30%이상 BCl_3가 첨가된 경우 표면에 비휘발성 B_2O_3 층을 형성하여 화학적 반응에 의한 식각과 양이온들에 의한 물리적 식각을 방해하기 때문에 BLT의 식각 속도가

감소한 것으로 판단된다.

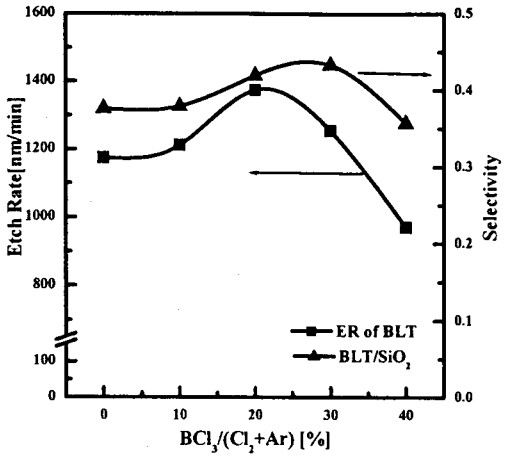

그림 1. Cl_2/Ar 플라즈마에 첨가된 BCl_3량에 대한 BLT의 식각 속도와 SiO_2에 대한 식각 선택비

그림 2는 Cl_2/Ar과 BCl_3/Cl_2/Ar 플라즈마에서 RF 전력의 변화에 대한 BLT 박막의 식각 속도의 변화를 표시한 것이다. 그림 2에 나타난 바와 같이 BLT의 식각 속도가 BCl_3/Cl_2/Ar 플라즈마에서 Cl_2/Ar 플라즈마 보다 높았고, ICP RF 전력이 600 W에서 800W 로 증가함에 따라서 BLT의 식각 속도가 Cl_2/Ar과 BCl_3/Cl_2 /Ar 플라즈마에서 각각 946 Å/min에서 1275 Å/min, 1135 Å/min에서 1416 Å/min으로 증가하였다. 이는 RF 전력이 증가함에 따라서 이온들의 유량이 증가하게 되어 BLT 박막의 표면에서 이온 도움에 의한 탈착 현상이 증가하였기 때문으로 판단된다.

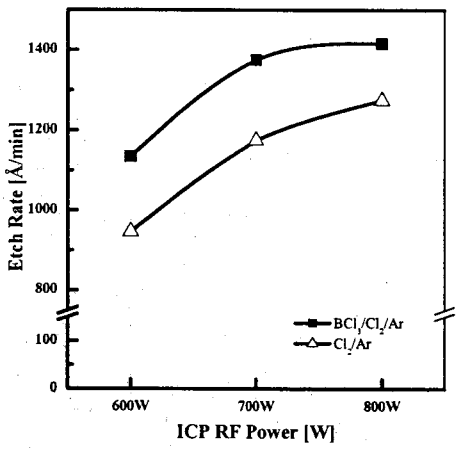

그림 2. ICP RF 전력 변화에 대한 BLT 박막의 식각 속도 변화

그림 3은 Cl_2/Ar과 BCl_3/Cl_2/Ar 플라즈마에서 기판의 RF 전력에 대한 BLT의 식각 속도를 나타내고 있다. 일반적으로 고정된 ICP 전력, 압력 및 유량에서 기판의 RF 전력이 증가하면 DC 바이어스 전압이 증가하고, 이는 기판의 표면에 도달하는 이온들의 에너지를 증가하게 하여 물리적 스퍼터링 효과를 증가하게 된다. 그림 3에 나타난바와 같이 기판의 RF 전력이 증가함에 따라서 두 식각 가스에서 BLT의 식각 속도가 증가하고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 물리적 식각에 의한 영향이 증가하였기 때문으로 판단된다.

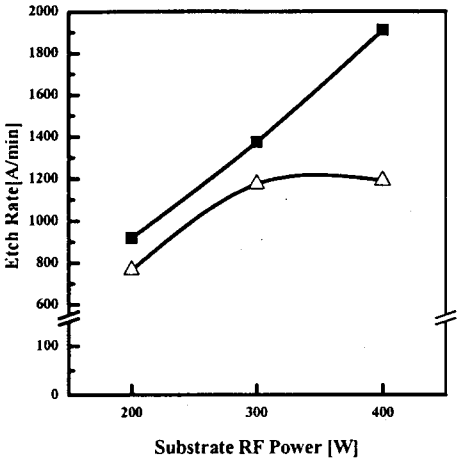

그림 3. 기판 RF 전력 변화에 대한 BLT 박막의 식각 속도 변화

그림 4는 Cl_2/Ar과 BCl_3/Cl_2/Ar 플라즈마에서 반응로의 공정 압력의 변화에 대한 BLT의 식각 속도의 변화를 표시하고 있다. 그림 4에 나타난 바와 같이 반응로의 공정 압력이 감소함에 따라서 BLT의 식각 속도는 증가하였다. 이는 공정 압력이 감소함에 따라서 이온과 라디칼들이 평균자유행정의 길이가 증가하고 또한 이온들의 에너지가 증가함에 따라서 BLT의 식각 속도가 향상된 것으로 판단된다. 공정 압력의 변화에 대한 BLT의 식각 속도는 BLT 박막의 식각에서 물리적 식각 효과가 우세하다는 것을 나타내고 있다.

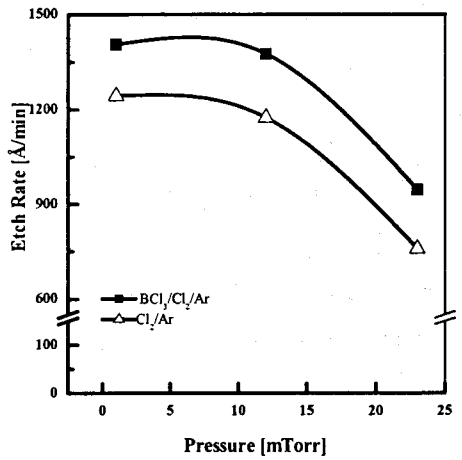

그림 3. 반응로의 압력 변화에 대한 BLT 박막의 식각 속도 변화

4. 결 론

BLT 박막을 Cl_2/Ar과 BCl_3/Cl_2/Ar 플라즈마에서 공정 변수에 대한 식각 속도의 변화를 관찰하였다. 식각 가스의 혼합비의 변화에서 Ar이 다량 첨가된 조건에서 BLT

의 식각 속도가 증가하였고, ICP RF 전력이 증가함에 따라서 BLT의 식각 속도가 증가 하였다. 이는 BLT의 식각이 물리적 식각과 화학적 식각이 동시에 작용하고 있음을 확인하였다. 그리고 기판의 RF 전력이 증가하고, 공정 압력이 증가함에 따라서 BLT의 식각 속도는 감소하였다. 이는 BLT의 식각에서 물리적 식각이 화학적 식각이 우세하다는 것을 나타내고 있다. 공정 변수에 대한 BLT 박막의 식각 속도의 변화를 관찰한 결과 BLT 박막의 식각이 화학적 반응에 도움을 받은 물리적 식각 메커니즘에의하여 이루어 진다는 것을 확인 하였으며, BCl_3를 첨가한 경우 높은 식각 속도와 식각 선택비를 얻을 수 있었으므로 $BCl_3/Cl_2/Ar$ 식각 가스가 BLT 박막의 식각에 유용하다고 판단된다.

[참 고 문 헌]

[1] C. A. Paz de Araujo, L. D. McMillan, B. M. Melnick, J. D. Cuchiaro and J. F. Scott: Ferroelelectrics 104 (1990) 241.

[2] B. H.Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo, NATURE 401 (19990 682.

[3] H. Mace, H. Achard, and L.Peccoud, Microelectron. Eng. 29 (1995) 45.

[4] J. K. Jung and W. J. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 1408.

[5] J. W. Seo, D. H. Lee, W. J. Lee, B. G. Yu, K. H. Kwon, G. Y. Yeom, E. G. Chang, and C. I. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 1354.

[6] D. P. Kim and C. I. Kim, J. Korean Phys. Soc. 39 (2001) 189.

[7] Y. H. Im, J. S. Park, C. S. Choi, R. J. Choi, Y. B. Hahn, S.-H. Lee, and J.-K. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 1315.

[8] D. P. Kim and C. I. Kim, Microeltron. Eng. (to be published).

[9] Y. S. Song, H. I Kim and C. W. Chung, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 1452.

[10]K. Pelhos, V. M. Donnelly, A. Kornblit, M. L. Green, R. B. Van Dover, L. Manchanda, Y. Hu, M. Morris, and E. Bower, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (2001) 1361