

## Cl<sub>2</sub> 플라즈마를 이용한 BLT 박막 식각 특성에 대한 Ar 첨가효과

김동표, 김경태, 김창일, 이철인\*

중앙대학교, 안산공과대학\*

### Ar Addition Effects in Cl<sub>2</sub> Plasma on Etching Properties for BLT Thin Film

Dong-Pyo Kim, Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim, and Cheol-In Lee\*

Chung-Ang uni., Ansan college of Tech.\*

#### Abstract

Cl<sub>2</sub> 플라즈마를 이용한 BLT 박막의 식각에서 Ar 가스의 첨가에 따른 식각 속도, 선택비 및 식각 형상의 변화에 대하여 관찰하였다. BLT 박막의 식각 속도는 100% Ar 플라즈마에서 100% Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서의 식각 속도보다 약 1.5배정도 빨랐으며, 80% Ar/20% Cl<sub>2</sub> 조건에서 503 Å/min 최대 식각의 최대 식각 속도를 얻었다. RF 전력과 직류 바이어스 전압을 증가함에 따라 식각 속도는 증가하였으며, Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마의 식각 속도가 Cl<sub>2</sub> 플라즈마의 식각 속도 보다 높았다. 식각 공정 변수의 변화에 의한 플라즈마 변수가 BLT 식각 속도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 LP(Langmuir probe)와 OES(optical emission spectroscopy) 분석을 수행하였다. Ar 첨가량이 증가함에 따라, LP 분석에서 전자의 온도는 증가하였으나 전자 밀도는 감소하였다. 이는 Ar의 이온화 준위가 Cl 보다 높기 때문에 이온화율이 낮아지기 때문으로 판단된다. 또한, OES 분석에서 Ar 첨가량이 증가함에 따라 Cl 원자의 부피 밀도는 감소하였다. Ar 첨가에 의한 BLT 박막의 식각 속도의 변화와 LP 및 OES 분석을 고려하면, BLT 박막은 화학적 식각의 도움을 받는 물리적 식각에 의하여 식각됨을 확인하였다.

**Key Words** : BLT, Cl<sub>2</sub>/Ar, OES, Langmuir Probe.

#### 1. 서론

최근 휴대용 정보통신 기기와 고속의 데이터를 처리할 수 있는 컴퓨터 기술이 급속하게 발전함에 따라 빠른 읽기쓰기, 낮은 동작 전압과 전원 없이도 데이터를 저장할 수 있는 비휘발성 메모리(FRAM: ferroelectric random access memory)에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 현재까지 고밀도 FRAM 제작을 위한 물질로 PZT [Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>], SBT(SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)와 BLT(Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) 박막이 개발되었고, 32 Mbit FRAM이 개발되었다. 이 물질들 중에서 BLT 박막은 중간 정도의 잔류 분극 값( $P_r = 16 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) 과 낮은 증착 온도(650°C)를 가지고 있으므로 박막의 증착과 전기적 특성의 개선에 대한 연구가 많이 보고되었다. 그러

나 고밀도 FRAM 제작을 위하여 필수 공정한 BLT 박막의 식각 메커니즘과 여러 가지 식각 가스에 의한 BLT 박막의 식각특성에 대한 보고는 거의 없다. BLT 박막을 구성하는 물질인 Bi, La과 Ti와 Cl과 F와의 반응에 의한 식각 부산물을 비교할 때, 금속-염화 화합물의 녹는점이 금속-불화 화합물보다 낮으므로 휘발성을 고려하여 Cl<sub>2</sub>가스를 선택하였다.

본 논문에서는 BLT 박막과 Pt을 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마와 ICP(inductively coupled plasma) 식각 장치를 이용하여 식각 하였고, 플라즈마 식각 변수의 변화에 대한 식각 속도의 변화, 플라즈마내 전자온도와 전자 밀도의 변화, 그리고 식각된 BLT 표면에서의 화학조성의 변화를 관찰하여, BLT 박막의 식각 메커니즘을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험

BLT 박막의 식각 실험은 Cl<sub>2</sub> 플라즈마와 ICP 식각 장비를 이용하여 수행하였다. 모든 식각 실험에서 가스 총유량과 반응로의 압력은 각각 20 sccm 과 15 mTorr로 고정하였다. Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 첨가된 Ar 량은 0-100%으로 증가 시켰고, rf 전원 범위는 500 - 700 W이고, 직류 바이어스 전압의 범위는 -150 - -250 V이었다. BLT와 Pt의 식각 속도는 2 cm×2 cm 크기의 BLT 와 Pt 박막을 1분간 식각 한 후 a-step surface profiler [Tencor a-step 500]를 이용하여 측정하였다. 플라즈마 변수에 따른 전자 온도 및 활성종들의 밀도 변화는 LP(ESPION, Hiden Analytical)를 이용하여 측정하였고, Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 첨가된 Ar이 BLT 박막의 식각에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, Cl 원자와 Ar 이온의 빛의 방출 세기는 OES [SC Technology PCM 420]를 이용하여 측정하였다. 그리고 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에서 식각된 BLT 표면에서의 화학조성의 변화는 XPS[VG-Scientific ESCALAB 250 spectrometer] 측정을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

ICP 플라즈마에서의 식각 특성을 관찰하기 위하여 Ar 가스 첨가비, rf 전압, 직류 바이어스 전압의 변화에 대한 BLT 및 Pt 박막의 식각 속도의 변화를 관찰하였다.

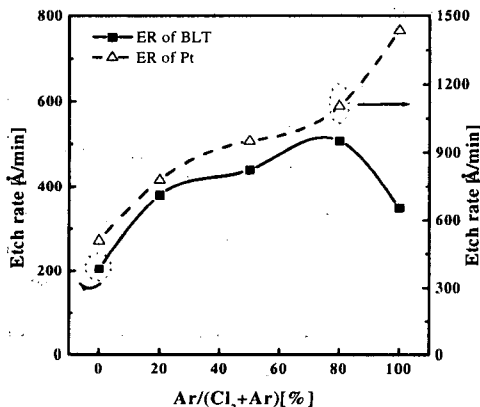


그림 1. Ar 첨가비에 따른 BLT와 PT의 식각 속도 변화.

그림 1은 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 첨가된 Ar 량에 대한 BLT 와 Pt 의 식각 속도의 변화를 나타내고 있다. BLT 박막의 식각 속도는 100% Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 205 Å/min이었고, 100% Ar 플라즈마에서 Ar 350 Å/min이었다. Ar 플라즈마의 식각 속도가 Cl<sub>2</sub> 플라즈마의 식각 속도보다 1.7배 빠르다. 이 결과는 BLT 박막의 식각에서 Ar 이온의 스퍼터링에 의한 물리적 식각이 우세함을 나타내고 있다. Ar 첨가량이 0% 에서 80% 까지 증가함에 따라 BLT의 식각 속도가 503 Å/min으로 증가하였다. Ar 첨가량이 80% 이상 증가함에 따라서 BLT의 식각 속도는 감소하는 경향을 보이고 있다. Pt의 식각 속도는 Ar 첨가량이 0%에서 100%로 증가함에 따라 511 에서 1436 Å /min으로 증가하였다. Pt의 식각 속도 경향을 살펴보면, Ar 이온의 충돌에 의한 물리적 식각이 우세함을 확인하였다 [10]. BLT의 식각 속도의 변화를 살펴보면 Ar 이온의 충돌에 의한 물리적 식각에 금속-염화물 형성에 의한 화학적 식각이 도움을 준 것으로 판단된다.

직류 바이어스 전압이 -100에서 250 V로 증가함에 따라 BLT의 식각 속도는 180 에서 712 Å /min으로 증가하였다. 이 결과는 직류 바이어스 전압이 증가함에 따라 이온의 흐름이 증가하고, 또한 이온이 가지는 에너지가 증가하여 BLT의 식각 증가한 것으로 판단된다. rf 전력이 500에서 800 W로 증가함에 따라 BLT의 식각 속도 또한 266 에서 658 Å m/min으로 증가하였다. rf 전력이 증가하면, 이온과 라디칼의 밀도가 증가하여 BLT의 식각 속도가 증가한 것으로 판단된다. [11].

Ar 첨가가 BLT 박막의 식각에 미치는 영향을 분석하기 위하여 LP 와 OES 측정을 수행하였다.

그림 3은 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 첨가된 Ar 량에 대한 전자온도와 전자 밀도에 대한 변화를 나타내고 있다. Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 Ar 첨가량이 증가함에 따라 전자온도는 증가하고, 반대로 전자 밀도는 감소한다. 실제로 전자온도는 4.0 eV(100% Cl<sub>2</sub>)에서 6.5 eV (100% Ar)로 증가하였다. 그러나 전자 밀도는  $1.78 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  에서  $8.62 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 으로 감소하였다. 그림 3의 결과는 noble 가스의 "transparency" 효과를 가정하면 타당하다고 할 수 있다 [12,13]. Ar 원자들의 전자 충돌 반응 electron 은 이온화률과 여기에너지가 상대적으로 Cl 원자 보다 높다고 보고되었다.

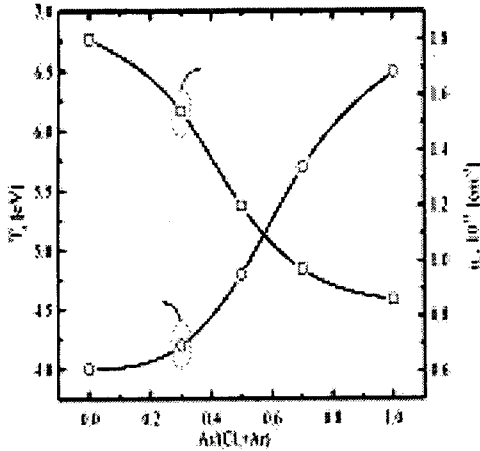


그림 2. Cl<sub>2</sub> 플라즈마의 Ar 첨가비에 대한 전자온도 및 밀도의 변화.

그러므로 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 첨가된 Ar 양이 증가함에 따라 Ar의 높은 이온화 에너지 때문에 전자와의 충돌 과정은 증가하고, 그 결과 전자에너지 분포함수에서 fast 전자가 증가하게 된다. 전자 밀도의 변화에서 플라즈마 변수에 대한 거동은 Ar의 이온화 에너지가 플라즈마 내에서의 이온화율이 감소하고, 전자 온도가 높기 때문에 전자의 확산 계수가 증가하게 된다. 저압 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서  $n_{Cl}/n_e$ 이 0.1을 증가하게 되면  $n_{Cl}^S/n_e$ 는 low-electronegative를 나타낸다[14-15]. 이러한 가정을 고려하면 준중성 상태를 결정하는 방정식은  $n_{+} = n_e$  이고, 여기서  $n_{+}$ 는 양이온의 총 부피밀도이다. 그러므로  $n_{+}$  값은 그림 3의 전자 밀도와 같이 단순 증가하는 부피밀도를 나타내고 있다. 참고문헌 14에 발표된 것과 같이 BLT 식각 공정에 이용된 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에서의 전자밀도와 전자온도의 변화도 같은 경향을 나타내고 있음을 확인하였다.

Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 첨가된 Ar 양이 중성 입자들의 부피밀도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 OES 분석을 수행하였다. 그림 3은 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 첨가한 Ar 양에 대한 Cl(452.6 nm, 10.7 eV) 원자와 Cl<sub>2</sub>(307.4 nm, 8.4 eV) 분자의 OES 빛의 방출 세기를 나타내고 있다. 그림 3에 나타난 바와 같이 Ar 첨가량이 증가함에 따라서 Cl 원자와 Cl<sub>2</sub> 분자의 빛의 방출 세기가 감소하고 있다. 측정 결과에 나타난 것과 달리 OES 빛의 방출 세기와 Cl 원자 또는 분자의 부피밀도는  $k_{ex}n_e$ 의 영향을 받는다. 여기서  $K_{ex}$ 는 여기상수,  $n_e$ 는 전자밀도이다.

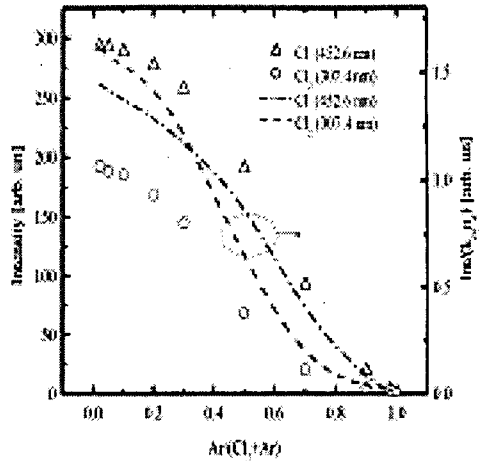


그림 3. Cl<sub>2</sub> 플라즈마의 Ar 첨가비에 대한 Cl 원자와 Cl<sub>2</sub> 분자의 OES 방출 세기 변화.

위와 같은 경우 normalized된 빛의 세기를 사용하는 것이 타당하다. normalized 된 빛의 세기는  $I/k_{ex}n_e$ 이고, 여기서 I는 측정된 빛의 세기이다. 참고문헌 14에 정리된 것과 같이, 여기 상수는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$k_{ex}^{Cl_2} = 9.74 \times 10^{-9} \exp(-10.71/T_e)$$

$$k_{ex}^{Cl} = 1.60 \times 10^{-8} \exp(-10.29/T_e)$$

여기서 전자에너지 분포함수는 Maxwellian 분포를 갖는다고 가정하였다. normalized된 빛의 세기는 실험결과 자료에 나타난 바와 같이 최대값을 가지는 특성을 가진다.

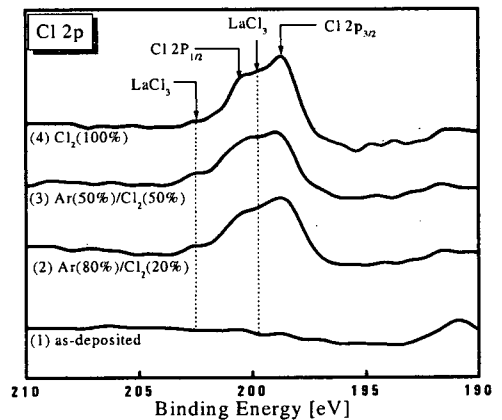


그림 4. Cl 2p XPS narrow scan 분석 결과.

그림 4는  $\text{Cl}_2$  플라즈마에 첨가된 Ar 량에 따른 Cl 2p XPS narrow scan 분석 결과를 나타내고 있다. 금속-염화물 잔류 물질을 관찰하기 위하여,  $\text{Cl}_2$ 를 포함하는 플라즈마에 노출된 BLT 표면에서 방출하는 Cl 2p 광자 피크들은 식각 전의 BLT 박막을 기준으로 하여 비교 분석하였다. 그림 4의 스펙트럼 (1)에 나타난바와 같이 식각전의 BLT 박막의 표면에서 Cl 2p<sub>3/2</sub> 와 Cl 2p<sub>1/2</sub> 광자 해당되는 피크가 198.7 와 200.6 eV의 결합 에너지에서 나타나지 않고 있다. 그러나  $\text{Cl}_2$  플라즈마에 노출된 시료(그림 4 (2)-(4))에서 Cl 2p<sub>3/2</sub> 와 Cl 2p<sub>1/2</sub> 해당되는 광자 피크가 결합에너지 200.1 과 202.3 eV에서 나타나고있다. 참고 문헌 [26과 27]에서  $\text{LaCl}_3$  2p가 199.0 과 201.5 eV에서 나타난다고 보고되었다[16]. 본 실험에서 200.1 와 202.4 eV 결합에너지에 나타나는 광자 피크들을  $\text{LaCl}_3$  2p 결합이라고 판단된다.  $\text{LaCl}_3$ 의 녹는점이 높기 때문에 비휘발성 식각 부산물을 형성하기 때문이다 [17].

#### 4. 결론

본 실험에서  $\text{Cl}_2$  플라즈마에 대한 Ar 첨가가 BLT 박막의 식각 특성에 미치는 영향과, rf 전압과 직류 바이어스 전압의 변화에 따른 BLT 박막의 식각 속도의 변화를 관찰하였다. Ar(80%)/ $\text{Cl}_2$ (20%) 가스 혼합비에서 최대 식각 속도 503 Å/min를 얻었고, rf 전력과 직류 바이어스 전압이 증가함에 따라 BLT의 식각 속도가 증가하고 있음을 확인하였다. LP 분석 결과에서 Ar의 첨가비가 증가함에 따라 전자 밀도와 양이온의 전체 밀도가 다순 증가하였고, OES 분석 결과에서도 Cl 원자와  $\text{Cl}_2$  분자의 변화도 비슷한 경향을 관찰하였다. XPS 분석을 통한 BLT 박막 표면에서의 화학 조성의 분석 결과 비휘발성인 La-Cl<sub>x</sub> 결합을 관찰하였다. 식각 후 박막의 표면 분석, 플라즈마 내의 입자들의 거동 분석 및 Ar 가스혼합비에 따른 BLT 박막의 식각 속도의 변화의 관찰을 통하여 BLT 박막의 식각 공정이 화학 반응에 의한 식각과 이온 충돌에 의한 물리적 식각이 동시에 발생하는 화학식각 도우에 의한 물리적 식각 메커니즘에 의하여 이루어짐을 확인하였다,

#### 참고 문헌

- [1] D. J. Tayler, *Ferroelectric Film Devices*, Academic Press, New York, 2000.
- [2] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo, *Nature* 401 (1999)682.
- [3] B. H. Park, S. J. Hyun, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, H.-D. Kim, T. H. Kim, W. Jo, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1907.
- [4] Y. Dinga, J. S. Liu, H. X. Qin, J. S. Zhu, Y. N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001)4175.
- [5] H. Mace, H. Achard, L. Peccoud, *Microelectron. Eng.* 29 (1995) 45.
- [6] J. K. Jung, W. J. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 1408.
- [7] J. W. Seo, D. H. Lee, W. J. Lee, B. G. Yu, K. H. Kwon, G. Y. Yeom, E. G. Chang, C. I. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 1354.
- [8] D. P. Kim, C. I. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 39 (2001) 189.
- [9] Y. H. Im, J. S. Park, C. S. Choi, R. J. Choi, Y. B. Hahn, S. H. Lee, J. K. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1315.
- [10] D. S. Wu, N. H. Kuo, F. C. Liao, R. H. Hrong, M. K. Lee, *Appl. Sur. Sci.* 169-170 (2001) 638.
- [11] C. W. Chung, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 (1998) 1894.
- [12] A. M. Efremov, K. H. Kwon, *Semicond. Sci. Tech.* 1 (2001) 197.
- [13] A. Efremov, D. P. Kim, C. I. Kim, *J. Vac. Sci Technol. A* (to be published).
- [14] C. Lee, M. A. Lieberman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 368.
- [15] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1642.
- [16] Y. Uwamino, A. Tsuge, T. Ishizuka, H. Yamatera, *Jpn. Bull. Chem. Soc.* 59 (1986) 2263.
- [17] David R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, New York, 1998-19