

유도결합 플라즈마를 이용한 $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 식각 손상

김종규, 김관하, 김창일
중앙대학교 전자전기공학부

Etch damage evaluation of $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films using inductively coupled plasma sources

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

Abstract - Ar/Cl₂ 유도결합 플라즈마 (ICP)의 가스 혼합비에 따른 $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x)_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 박막의 식각 매커니즘과 식각면에서의 플라즈마 손상을 조사하였다. BLT 박막의 최대식각률은 Ar/Cl₂ 플라즈마에서의 Ar 가스 혼합비가 80%일 때 50.8 nm의 값을 보였다. 정전 탐침을 통해 Ar 가스의 혼합비에 따른 전자온도와 전자밀도를 관측하였다. 박막 표면의 X-ray photoemission spectroscopy 분석과 박막의 이력곡선을 통해 BLT 박막의 식각 손상은 Cl 원자와의 반응에 의한 화학적 식각 손상이 BLT 박막 표면에서의 Ar 이온충돌에 의한 물리적 손상보다 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

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 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 는 우수한 강유전 특성을 가지고 있으나, 유전체의 파괴 현상, 분극 특성의 변화 및 누설 전류가 큰 단점이 있다. 이에 반하여 $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x)_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)는 피로현상에 대한 저항성이 좋으며, 매우 큰 분극 값을 가진다. 더욱이 비납계열의 물질이므로 환경친화적이다.

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 형성제어, 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, 지금까지 ICP 식각 장비를 이용한 BLT 박막의 식각과 이로 인해 파생되는 식각 손상에 대한 연구보고는 미비한 편이다.

본 논문에서는, Ar/Cl₂ 플라즈마를 이용하여 가스의 조성비에 따른 BLT 박막의 식각률을 조사하였고 또한 식각을 통해 파생되는 BLT 박막표면의 화학 조성의 변화와 이력곡선의 변화를 조사하여 식각 손상을 분석하였다.

2. 실험 방법

BLT 박막은 스펀 코팅법을 이용하여 참고문헌 [4]에서와 같이 준비되었다. 본 실험에 사용된 ICP와 정전 탐침법 (LP)의 장비 구조는 다음과 같다. ICP의 원통형 반응로의 재질은 Al이고, 하부 전극은 Al_2O_3 로 어노다이징되었고, 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^{-5} Torr 이하로 유지하였다. LP를 반응로의 중심까지 삽입하여 Ar/Cl₂ 플라즈마 내의 가스 혼합비에 따른 각각의 전자온도와 전자밀도를 측정하였다. 모든 실험에서 가스 총 유량은 20 sccm으로 고정하였고, Ar은 Cl₂ 플라즈마에 0% - 100%까지 변화시키며 측정하였다.

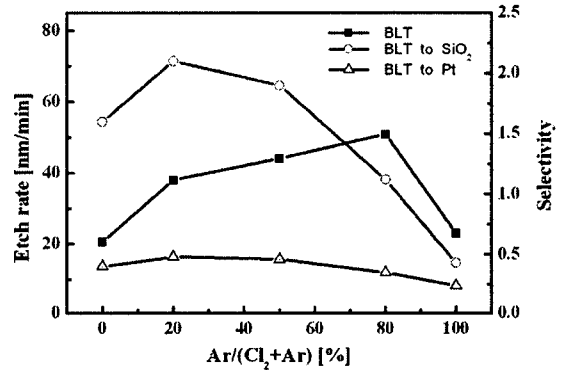
Ar/Cl₂ 플라즈마에 노출된 BLT 박막표면의 화학 조성의 변화는 X-ray photoemission spectroscopy (XPS) [VG-Scientific ESCALAB 250 spectrometer] 분석을 이용하여 관찰하였다. 이때, X-ray 전력은 220 W이었고, 전압과 전류는 각각 15 kV와 11.1 mA 이었다. 25 eV의 pass energy를 이용하여 Bi, La과 Ti에 대한 narrow scan 분석을 하였고 박막의 이력 특성은 precision workstation [Radiant Technologies, USA]을 사용하였다. 이력곡선은 각각의 박막을 1~10 V 인가전압 하에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

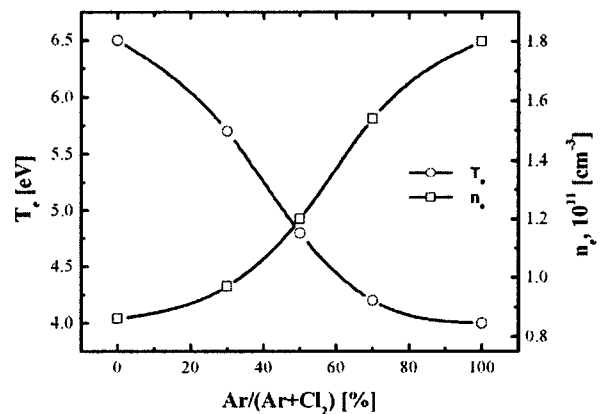
그림 1은 Ar/Cl₂ 플라즈마의 가스 조성비에 따른 BLT 박막의 식각률과 Pt와 SiO₂ 박막에 대한 BLT 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이 데이

터에서 Ar 플라즈마에서의 BLT 박막의 식각률이 Cl₂ 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/Cl₂ 플라즈마에서 Ar⁺의 bombardment에 의한 물리적 스퍼터링을 통해 금속 (Bi, La, Ti) - O 결합의 파괴를 통해 Cl과 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 최대값을 보인다.

식각 부산물의 Melting points (T_m)를 비교함으로써 그림 1에 나타난 식각률의 변화를 설명할 수 있다. 참고 문헌 [5]에 나타나 있는 데이터를 통해, 오직 TiCl_4 ($T_m = -25^\circ\text{C}$)만이 휘발성 식각부산물이고 BiCl_3 ($T_m = 230^\circ\text{C}$)와 LaCl_3 ($T_m = 859^\circ\text{C}$)는 비휘발성 부산물임을 알 수 있다. 이는 BLT 박막의 Cl 원자에 의한 화학적 식각에서 BiCl_3 와 LaCl_3 는 무시된다는 것을 의미한다.



〈그림 1〉 Etch rate of BLT films as well as selectivity of BLT films to SiO₂ and Pt films.



〈그림 2〉 Electron temperature and electron density as a function of Ar/Cl₂ gas mixing ratio.

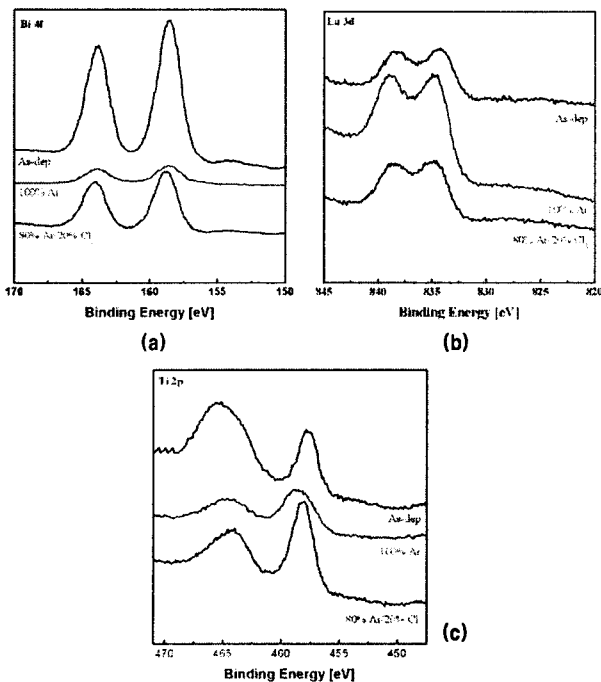
그림 2는 Ar/Cl₂ 플라즈마에서 가스 혼합비가 전자온도와 전자밀도에 미치는 영향에 대하여 나타낸다. 이 그래프에서 Ar 가스의 혼합비가 0%에서 100%까지 증가함에 따라 전자온도가 4.0 eV에서 6.5 eV까지 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 전자 밀도의 경우, $1.78 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $8.62 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

까지 감소하는 것을 볼 수 있다. 그림 2에서 나타난 결과는 플라즈마 물리학과 화학적인 측면에서 설명될 수 있다. 전자온도의 특성은 "transparency" 효과에 의한 것으로 볼 수 있다. [6] Cl 원자, Cl 분자, Ar 원자에 대한 전자 충돌 과정에서의 문턱 에너지(threshold energies)를 비교해보면 그 이유가 타당하다고 볼 수 있다. Ar 원자에서 이온화와 전자상태의 여기(excitation)에서의 기본적인 과정은 비교적 높은 값(thresholds)을 가지고, 따라서 Ar 가스의 첨가는 전자 에너지 분포 함수에 있어서 고에너지 전자의 증가에 의해 높은 값을 가지는 전자 충돌 프로세스의 수적인 증가를 초래한다. 동시에, Ar 원자의 높은 이온화 전위와 전자온도의 증가로 인한 전자 확산계수의 증가에 의한 전체 이온화율의 감소는 관측된 전자밀도 감소의 원인으로 볼 수 있다.

그림 3은 Ar/Cl₂ 플라즈마에서 가스 혼합비에 따른 각 Bi, La과 Ti에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3 (a)는 Bi₂O₃ 4f_{3/2} (바인딩 에너지: 163.8 eV)와 Bi₂O₃ 4f_{7/2} (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. 그러나 80%의 Ar 가스 혼합비에서의 식각에 있어서 Bi₂O₃ 피크의 크기가 증가한 것처럼 보이나 그 위치가 높은 바인딩 에너지 쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 이는 식각된 박막의 표면에 BiCl_x가 남아있으므로 야기되는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 결합이 이온충돌에 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_{5/2} = 838.8 eV)과 lanthanum-oxides (La 3d_{5/2} = 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.

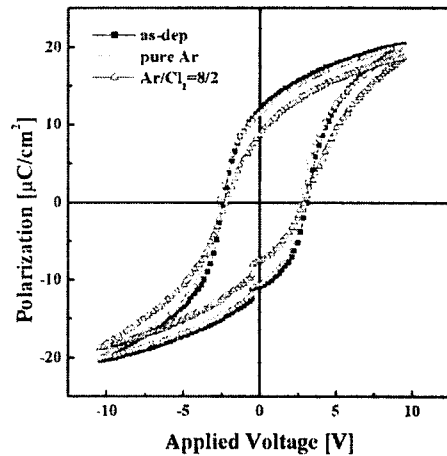
그림 3 (c)에서, 457.9 eV에서의 피크는 TiO₂ 2p_{3/2}와 관련된 것이다. Ar/Cl₂ 플라즈마에서의 식각 후, Ti는 Cl 원자와 반응하여 TiCl_x를 형성한다. 그러나 457.9 eV ~ 458.1 eV 사이에 존재하는 TiO₂와 TiCl_x 피크간의 차이를 구분하기 힘들며 이는 TiO₂와 TiCl_x의 결합에너지차가 0.1 eV 정도이기 때문이다. 또한 Ti-Cl 결합은 위에서 언급한 바와 같이 낮은 용융점을 갖기 때문이다. 따라서 Ti는 자연스러운 탈착으로 인해 모든 대역에서 오직 하나의 피크만을 보이는 것으로 사료된다. 그러나 식각된 박막 표면에서의 잠재적인 오염물질이 없더라도, 또한 Cl₂ 가스를 포함하는 플라즈마에서 BLT 박막의 식각에 있어서 박막의 격자 결합을 야기할 수 있다.



〈그림 3〉 XPS narrow scan spectra Bi, La and Ti as function of Ar/Cl₂ gas mixture: (a) Bi 4f, (b) La 3d, and (c) Ti 2p.

그림 4는 Ar/Cl₂ 가스 혼합비에 따른 BLT 박막의 P-E 이력곡선을 나타낸다. 이 데이터로부터 Ar 플라즈마를 이용하여 식각된 BLT 박막의 잔류분극은 소량 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 Ar/Cl₂ 플라즈마에서 식각된 BLT 박막의 잔류분극은 심각하게 줄어든 것을 볼 수 있다. 순수한 Ar 플라즈마에서 식각된 박막의 경우 normalized 잔류분극 (P_r) (As-dcp.의 normalized P_r의 경우를 1로 함) 0.97의 값을 보이는 반면, Ar 가스의 혼합비가 80%에서의 식각된 박막의 경우 normalized P_r은 0.72의 값을 유지하였다. 이것은 박막 표면에서의 Ar 이온 충돌과 Cl 원자와의 화학적 반응

을 통해 강유전 특성의 감소와 BLT 박막의 결정구조의 파괴가 야기된 것으로 사료되고 이는 위 그림 3의 결과와 일치한다.



〈그림 4〉 Hysteresis curves for an etched BLT thin film: (1) as-deposited BLT thin films, (2) BLT thin films etched in Ar plasma, and (3) BLT thin films etched in 80 % Ar/20 % Cl₂ plasma.

4. 결 론

본 논문에서는 Ar/Cl₂ 유도결합 플라즈마 소스를 이용하여 가스 혼합비에 따른 BLT 박막의 식각 메커니즘과 이로 인해 야기되는 식각 손상에 대해 조사하였고 Ar 가스의 혼합비가 80%일 때, BLT 박막의 식각률은 50.8 nm/min의 최대식각률을 보였다. 각각의 가스 혼합비에 따른 정전 탐침 측정을 통해 Ar 가스의 혼합비가 전자온도 및 전자밀도의 변화를 야기하고 이로 인해 이온온도와 이온밀도의 변화를 야기하는 것을 알 수 있었다.

XPS narrow scan을 이용하여 BLT 박막을 식각하는 도중에 야기되는 식각 손상 메커니즘을 조사하였다. 각각의 가스 혼합비에서 식각된 박막의 이력곡선을 측정함으로써 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 BCl₃ addition on Ar/Cl₂ 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)O₃ films in CF₄ and Cl₂/CF₄ 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 SrBi₂Ta₂O₉ thin films in Cl₂/NF₃/O₂/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. R. Lide (Ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, New York, p. 4-45, 4-64, 1998 - 1999.
- [6] A. M. Efremov and K. H. Kwon, "Mechanisms of Cl molecules dissociation in a gas discharge plasma in mixtures with Ar, O, N", J. Semicond. Sci. Technol. Vol. 1, p. 197, 2001.