

## Ar/Cl<sub>2</sub> 유도결합플라즈마 식각 후 SBT 박막의 전기적 특성

### Electrical Properties of SBT Thin Films after Etching in Cl<sub>2</sub>/Ar Inductively Coupled Plasma

이철인, 김동표\*, 김창일\*

(Cheol-In Lee, Dong-Pyo Kim\*, Chang-Il Kim\*)

#### Abstract

SBT thin films were etched at different content of Cl<sub>2</sub> in Cl<sub>2</sub>/Ar plasma. We obtained the maximum etch rate of 883 Å/min at Cl<sub>2</sub>(20%)/Ar(80%). As Cl<sub>2</sub> gas increased in Cl<sub>2</sub>/Ar plasma, the etch rate decreased. The maximum etch rate may be explained by variation of volume density for Cl atoms and by the concurrence of two etching mechanisms such as physical sputtering and chemical reaction with formation of low-volatile products, which can be desorbed only by ion bombardment. The variation of volume density for Cl, F and Ar atoms and ion current density were measured by the optical emission spectroscopy and Langmuir probe. To evaluate the physical damage due to plasma, X-ray diffraction and atomic force microscopy analysis carried out. After etching process, P-E hysteresis loops were measured by ferroelectric workstation.

**Key Words** : ICP, OES, XPS, AFM, P-E Hysteresis

#### 1. 서 론

1990년대 이후 휴대폰, 노트북, 개인휴대정보단말기(PDA)등과 같은 휴대 이동통신기와 인터넷을 중심으로 하는 정보 통신의 기술이 급속히 발전 하면서, 고속, 저소비 전력 및 비휘발성 특성을 가지는 강유전체를 이용한 비휘발성 메모인 FRAM (ferroelectric random access memory)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. FRAM을 위한 개발된 강유전체 재료 중 낮은 누설전류밀도, 낮은 항전계, fatigue 문제에 대한 우수한 저항성 때문에 BiO<sub>2</sub> 층을 가지는 SBT (SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 와 BLT (Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>)에 대하여 활발하게 연구되어

왔다 [1]. FRAM을 제작하기 위하여 VLSI 반도체 제조 공정 기술을 이용하여야 한다. 반도체 공정 기술 중 플라즈마를 이용하여 미세한 패턴의 형성은 필수적이다. 그러나 플라즈마 식각 후 강유전체 속도를 증가시키기 위하여 반응성이 높은 가스, Ar 이온과 높은 바이어스 전압이 필요하다. 그러나 높은 에너지를 가진 이온에 의하여 강유전체 박막의 특성의 손실과 식각 중 비휘발성 잔류 막의 형성에 의한 강유전체 박막 표면의 조성의 변화에 의한 손실은 피할 수 없다.

본 논문에서는 플라즈마 식각 후 강유전체 박막의 물리적/전기적 특성의 변화를 관찰하여 Cl<sub>2</sub>/Ar 유도 결합 플라즈마를 이용한 SBT 박막의 식각 시 플라즈마에 의한 손상을 규명하고자 한다.

#### 2. 실험

본 실험을 위하여 SBT 박막은 Pt 박막 위에 MOD (metal organic deposition)방법으로 증착되었다. SBT의 박막은 전구체 (precursor)로 strontium 2-ethylhexanoate, bismuth 2-ethylhex-

안산공과대학 전기과  
(경기도 안산시 초지동 170,  
Fax: 031-495-7828  
E-mail : cilee@ansantc.ac.kr  
\* : 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221,  
Fax: 02-820-5334  
E-mail : cikim@cau.ac.kr)

anoate, tantalum ethoxide, 용매로 xylene을 사용하였다. Sr: Bi: Ta의 몰 비율이 0.8:0.4:2.0인 혼합 용액은 Pt 위에 스퍼터링 된 후, 핫 플레이트 위에서 400°C에서 10분 동안 열처리 하였다. 결정 성장을 위하여 SBT 박막은 O<sub>2</sub> 분위기와 800°C 온도에서 10분 동안 열처리하였다. 이와 같이 준비된 SBT 박막은 ICP (inductively coupled plasma) 식각 장비를 이용하여 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스 혼합비를 변화하면서 식각 하였다. rf 전력은 600 W, 직류 자기 바이어스 전압은 -250 V 그리고 반응로의 압력은 15 mTorr로 고정하였다. 식각 메커니즘을 규명하기 위하여 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 Langmuir probe와 OES (optical emission spectroscopy)를 이용하여 라디칼의 밀도와 이온의 전류밀도를 측정 하였다. 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 변화는 AFM (atomic force microscopy)과 XRD를 이용하여 분석을 하였다. 전기적 특성분석을 위하여 Pt 박막은 DC 스퍼터링 방법과 0.3 mm인 새도우 마스크를 사용하여 SBT 박막위에 증착하였고, 이 Pt 박막을 상부전극으로 사용하였다. 식각 전후의 SBT 박막의 유전상수, 유전손실 및 C-V측정은 HP4192 impedance analyzer를 사용하여 측정하였고, 누설 전류 특성은 HP 4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하였다. 그리고 SBT 박막의 P-E 히스테리시스 곡선은 Radient 사의 Precision Workstation을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 SBT 박막의 식각은 Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합비를 변화시키면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 감광막에 대한 선택비를 측정하였다. 그림 1을 살펴보면, Ar 만으로 식각을 하였을 때 SBT의 식각 속도가 775 Å/min이었고, Cl<sub>2</sub> 만으로 식각을 하였을 때 SBT의 식각 속도가 409 Å/min이었다. 이는 SBT 박막의 표면에 도달하는 Ar 이온이 충분한 이온 에너지를 가지고 있기 때문에 물리적 스퍼터링이 가능하고, SBT의 식각이 화학적 반응에 의한 효과보다 물리적 스퍼터링 효과가 우세하다고 판단된다. Cl<sub>2</sub> 가스가 20%가 첨가한 경우 최대 식각 속도 883 Å/min을 얻었고, Cl<sub>2</sub> 가스를 20% 이상 첨가 하였을 때 식각 속도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 일정한 압력과 가스 유량에서 Cl<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 Ar 가스량이 감소하게 되고, 이는 플라즈마 내에서 Ar 이온의

밀도를 감소시켜 SBT 식각 시 Ar 이온의 스퍼터링에 의한 식각 효과가 감소하기 때문이라 판단된다. 그러므로 SBT의 식각은 화학 반응의 도움에 의한 물리적 식각 메커니즘으로 설명 될 수 있다.

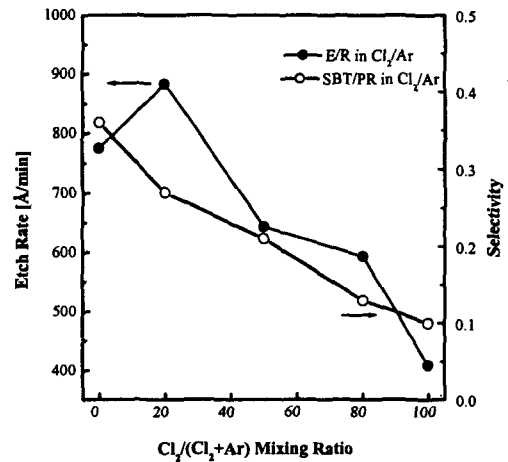


그림 1. Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 대한 SBT의 식각 속도와 PR과 대한 식각 선택비의 변화.

Fig. 1. The etch rates of SBT thin films and the selectivity SBT to photoresist as a function of Cl<sub>2</sub> in Cl<sub>2</sub>/Ar plasma.

그림 2는 플라즈마 내의 라디칼과 이온의 밀도의 변화가 SBT의 식각 속도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 OES를 이용하여 Cl 원자의 상대적 세기를 관찰 하였다. 상대적 세기는 식 (1)과 같이 표시된다.

$$\text{Relative Intensity} = a \frac{I[Cl]}{I[Ar]} \quad (1)$$

그림 2에 나타난 바와 같이 Cl<sub>2</sub>의 양이 증가하면, Ar 가스의 양이 감소하므로, Cl 원자의 상대적 세기는 플라즈마 내에서 증가 하고 있다. 만약 Cl 라디칼과의 화학 반응에 의한 식각 효과가 SBT의 식각에서 우세하다면 그림 2에 나타난 바와 같이 Cl의 상대적 세기가 큰 Cl만으로도 식각한 경우에

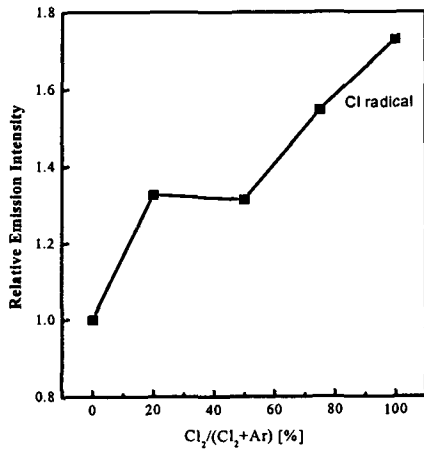


그림 2. Cl<sub>2</sub>/Ar 가스 혼합비에 따른 OES 신호의 상대적 세기 변화  
 Fig. 2. Relative OES signal intensities as a function of gas mixing ratio.

식각 속도가 빨라야 한다. 그러나 그림 1에서 살펴본 바와 같이 SBT의 식각속도는 Ar 가스가 첨가됨에 따라 증가하고, Ar의 물리적 식각 효과가 SBT 식각에서 우세함을 뒷받침하고 있다.

그림 3은 rf 전력의 변화와 Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합비에 대한 이온전류 밀도를 나타내고 있다. 그림 3에 나타난 바와 같이 Cl<sub>2</sub>/Ar=20%로 고정하고 입력 rf 전력을 증가함에 따라 이온전류 밀도는 증가하고 있다. 이 결과는 증가된 rf 전력에 의하여 플라즈마 내의 유효 전계 세기와 플라즈마에 흡수되는 전력 밀도가 증가하여 전자의 평균에너지와 이온화를 포함하는 비탄성 충돌을 증가시키는 요인으로 작용하였기 때문으로 판단된다. 그러므로 rf 전력의 변화는 직접적으로 이온화와 관련되어 있고, decay 된 양이온들의 총량은 일정하게 유지되고 있다. rf 전력이 증가함에 따라 양이온의 밀도가 증가되고, 그 결과 이온 전류 밀도가 증가 되었다. 일정한 압력 아래에서 Cl<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라서 이온 전류밀도가 급속하게 감소하고 있다. 이 결과는 전자전하도의 차이가 큰 다른 두 종류의 가스를 혼합한 가스 플라즈마에서 일반적으로 나타나는 현상이다. 이 경우 이온 전류밀도의 감소는 대전된 입자와 관련이 있다. Cl<sub>2</sub> 분자는 플라즈마 내에서 dissociative attachment 반응에 의하여 Cl<sup>-</sup> 이온이 되고, 수 μs내에 전자가 Cl<sup>-</sup> 이온으로부터

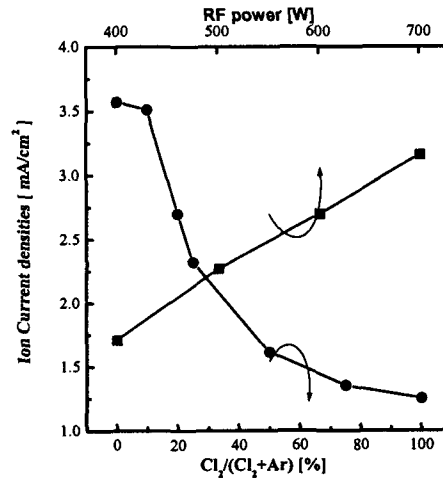


그림 3. Cl<sub>2</sub>/Ar 가스 혼합비와 rf 전력 변화에 대한 이온 전류밀도 변화  
 Fig. 3. Ion current densities as function of gas combination and rf power

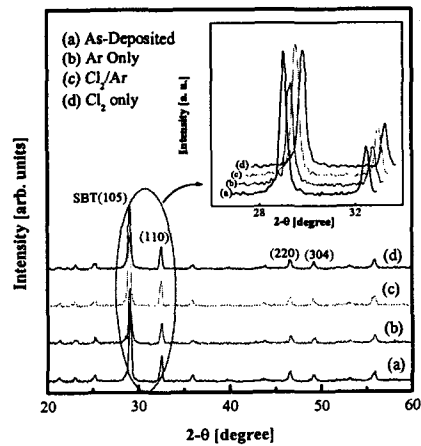


그림 4. Cl<sub>2</sub>/Ar 가스 혼합비 대한 XRD 패턴 변화  
 Fig. 4. XRD patterns as function of gas mixing ratio

분리 된다. Cl<sub>2</sub> 가스가 Ar 플라즈마에 첨가됨에 따라 혼합기체 사에서 두 가지의 중요한 변화가 발생된다. 음이온의 밀도가 증가하면 전자의 밀도는 감소하게 된다. 첫 번째 이유는 이온과 이온과의

결합에 의하여 플라즈마 내에서 양이온의 밀도가 감소하고, 두 번째 이유는 이온화률이 감소하기 때문이다. 그러므로  $Cl_2/Ar$  플라즈마 내에서  $Cl_2$  첨가량이 증가하면 양이온의 밀도가 급속히 감소하게 되고, 그 결과 이온 전류의 밀도가 감소되었다고 판단된다.

그림 4는 식각 전후의 SBT 박막의 표면에서 얻은 XRD 패턴이 변화를 나타내고 있다. 플라즈마 식각 전의 시료에서 SBT (105)를 비롯한 (110), (220), (304)을 나타내는 피크가 나타나고 있으며 다결정성의 전형적인 X-선 회절모양을 나타내었다. 그림 4에 나타난 바와 같이 플라즈마 식각 후에 새로운 회절상은 나타나지 않았고, (105)와 (110) peak의 회절 강도가 Ar 플라즈마로 식각 후 감소하였다. 본 XRD의 결과로부터는 식각 후 SBT 박막의 표면으로부터 플라즈마에 의한 식각 손상을 관측할 수 없었다.

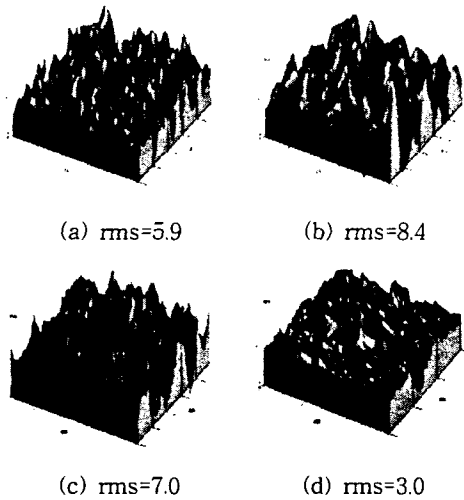


그림 5.  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$  가스 혼합비를 변화시키면서 측정한 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 AFM 3차원 이미지. (a) As-Dep., (b) Ar=100%, (c) Cl=100%, (d)  $Cl_2/(Ar+Cl_2)=0.2$ .

Fig. 5. AFM analysis using three-dimensional images and rms surface roughness to illustrate the change in surface morphology as a function of  $Cl_2$  mixing ratio in  $Cl_2/Ar$  plasma.

그림 5는  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 의 가스 혼합비를 변화하면서 측정한 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 AFM 3차원 이미지이다. 표면거칠기의 rms (root mean square)값을 비교하면, 식각 전 시료의 rms 값은 5.9 이었다. Ar이나  $Cl_2$  플라즈마로 식각 하였을 때 rms 값은 각각 8.4와 7.0 이었고,  $Cl_2/(Cl_2+Ar)=0.2$  플라즈마로 식각 하였을 때 rms 값은 3.0이었다. 이 결과는 SBT 박막의 구성 물질의 스퍼터링 수율의 차이에 기인하거나 Cl 라디칼과 반응한 비휘발성 식각 부산물이 SBT 박막의 표면에 존재하여 표면 거칠기의 rms 값이 증가하였다고 생각된다. 거친 표면은 누설전류를 증가시키거나 정전용량을 변화시킬 수 있다.

P-E 히스테리시스 측정 결과 플라즈마를 이용하여 SBT 캐패시터를 식각한 결과 잔류분극 값이 식각 전의 잔류 분극 값보다 감소하였고, 700 °C의 온도와  $O_2$  분위기에서 1시간 동안 열처리 후 잔류분극의 값이 증가 하였다. 이는 XPS의 분석 결과 표면에서 식각 후 증가한 금속 Bi나 식각 부산물이  $O_2$  열처리를 통하여  $BiO_2$ 로 산화되거나 식각 부산물이 표면에서 탈착되었기 때문으로 판단된다. 그러므로 식각 시 발생한 Ar 이온에 의한 손상이나 식각 부산물에 의한 손상이 열처리 후 개선되었기 때문으로 판단된다.[4]

#### 4. 결론

SBT 박막을  $Cl_2/Ar$  유도결합플라즈마를 이용하여 식각한 결과 Ar 이온의 물리적인 식각과 Cl 라디칼의 화학반응에 의한 메커니즘에 의하여 SBT 박막이 식각됨을 알았다. 그리고 이는 OES와 Langmuir probe를 이용하여 측정한 Ar 증가에 따른 Cl 라디칼의 상대적 세기의 감소와 이온전류 밀도의 증가와 일치 하였다. 그리고 플라즈마 식각 후 감소된 잔류분극 값이  $O_2$  열처리를 통하여 회복됨을 관찰 하였다.

#### 참고 문헌

- [1] J. F. Scott, "Ferroelectric Memories", Springer, p. 19, 2000.
- [2] O. Auciello and A. I. Kingon, J. Vac. Sci. Technol. A, 14(3), p.900, 1996.
- [3] H. S. Kim, G. Y. Yeom, J. W. Lee and T.I. Kim, Thin Solid Films, 341, p. 180, 1999
- [4] K. Ashami, I. Koiwa, and T. Yamanobe, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 98, p. 5423, 1999.