Cl_2/Ar 유도결합 플라즈마를 이용한 (Pb,Sr)TiO_3 박막의 식각 특성

김관하, 김경태, 김동표, 김창일
중앙대학교

Etching properties of (Pb,Sr)TiO_3 thin films using Cl_2/Ar inductively coupled plasma

Gwan-Ha Kim, Kyoung-Tae Kim, Dong-Pyo Kim, and Chang-Il Kim*
Chung Ang University

Abstract

Etching characteristics of (Pb,Sr)TiO_3(PST) thin films were investigated using inductively coupled chlorine based plasma system as functions of gas mixing ratio, RF power and DC bias voltage. It was found that increasing of Ar content in gas mixture lead to sufficient increasing of etch rate and selectivity of PST to Pt. The maximum etch rate of PST film is 562 Å/min and the selectivity of PST film to Pt is 0.8 at Cl_2/(Cl_2+Ar) of 20 %. It was proposed that sputter etching is dominant etching mechanism while the contribution of chemical reaction is relatively low due to low volatility of etching products.

key words : Etching, ICP, PST, OES, Langmuir probe

1. 서 론

DRAM(dynamic random access memory)용 커패시터의 유전물질로 사용되어오던 기존의 저유전율 실리콘계 산화물의 집적도 증가의 한계에 따라 $SrTiO_3$ $PbTiO_3$, (Ba,Sr)TiO_3 등의 고유전 물질을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 BST 박막의 경우 안정성과 전기적 특성이 우수하고 상온에서 상유전성을 가지고 있어 Gbit DRAM용 커패시터 유전체 재료로 사용가능한 물질로 기대를 모으고 있다. 그러나 좋은 전기적 특성의 BST 박막을 제조하기 위해서는 높은 열처리 온도가 필요하지만, 높은 열처리 온도는 전극, barrier metal 및 contact plug의 특성 저하를 나타낸다. 이러한 한계를 극복하고자 최근 $SrTiO_3$와 $PbTiO_3$의 고용체인 (Pb,Sr)TiO_3 (PST) 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. $SrTiO_3$는 상온에서 cubic 상태를 가지는 물질이나 BST 박막보다 유전상수가 낮은 반면에 $PbTiO_3$는 높은 유전상수를 가지고 있으나 강유전상의 정방 정계에서 상유전상으로의 상변이가 490 ℃에서 일어나기 때문에 응용분야에서 불안정함을 보일 수 있다. 그러나 S. Nomura와 S. Sawada의 연구에 따르면 $PbTiO_3$에 Sr의 첨가는 높은 유전상수(ε_r=1377)와 낮은 결정화 온도를 얻는다. 따라서 PST 박막은 Gbit DRAM용 커패시터의 게이트 유전물질로 유망한 재료이다. 그러나 PST 박막을 Gbit DRAM 커패시터의 유전물질로 응용하기 위해서는 PST 박막의 패터닝이 필수적인데 현재까지 PST 박막의 식각 특성이나 식각 메커니즘 등이 보고 되지 않았다.

본 연구에서는 Cl_2/Ar 플라즈마를 이용하여 PST 박막을 식각하였다. 또한 식각 변수인 가스 혼합비, RF 전력과 직류 바이어스 전압 변화에 따른 식각 속도를 α-step를 이용하여 측정하였다. 또한, 반응로의 플라즈마 상태를 측정하기 위해 OES(optical emission spectroscopy)와 Langmuir Probe를 사용하였다.

2. 실 험

PST 박막의 제조는 MOD 방법으로 제작하여 최종적으로 200 nm 두께의 PST 박막을 제작하였다. PST 박막의 식각은 ICP 식각 장비를 이용하여 Cl_2/Ar 가스 혼합비에 따라 식각하였다. 이 때 ICP는 석영창 위에 나선형의 유도 코일을 배치하고, 이 코일과 웨이퍼 전극에 13.56MHz의 RF 전력을 인가하였다. 각 공정 변수는 Cl_2/Ar 가스 혼합비, RF 전력, 직류 바이어스 전압이었으며, 15 mTorr의 반응로 압력, 20 sccm의 총 가스유량과 25 ℃의 기판 온도로 고정시켰다. 식각속도는 Tencor사의 α-step 500을 이용하여 측정하였다. 가스 혼합비의 변화에 대한 PST 박막의 식각 속도의 변화 원인을 이해하기 위하여 Cl_2/Ar 플라즈마 내의 Cl과 Ar 원자의 빛의 세기를 OES[SC Technology PCM 420]를 이용하여 측정하였으며 전자온도와 전자밀도는 Langmuir Probe[HIDEN ESPION]를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스의 혼합비에 따른 PST 박막과 Pt의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때 식각 공정 변수는 20 sccm의 총 가스유량, 700 W의 RF 전력, -150 V의 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로 압력, 25 ℃의 기판 온도로 고정시켰다. Cl_2 가스를 20 %까지 첨가함에 따라 PST 박막의 식각률은 증가하였다. 그러나, 20 % 이상 Cl_2를 첨가함에 따라 PST 박막의 식각률은 감소하였다. 이는 PST 박막을 식각하는데 있어서 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과에 의한 식각뿐만 아니라 화학반응에 의해 식각이 촉진됨이라 생각된다. Cl_2 플라즈마에서 PST 박막의 식각 시 $PbCl_4$(b.p.: 50 ℃), $SrCl_2$(b.p. : 1250 ℃) and $TiCl_4$(b.p. : 136 ℃) 등의 식각 부산물이 예상되지만 $TiCl_4$의 낮은 휘발성으로 인해 식각 부산물을 탈착시키기 위하여 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 필요하다[7]. 그러나 Pt의 식각 시 Cl_2 가스의 첨가에 따라 식각률은 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이는 Pt의 식각 시 이온에 의한 물리적인 효과 보다는 화학적인 식각의 도움을 받는다고 생각된다. 그러므로 Pt 식각률의 급격한 감소로 인해 전체적으로 식각 선택비는 증가한다. 그림 1에서 보듯이 PST 박막의 최대 식각률을 보이는 조건은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$가 20 %인 조건에서 562 Å /min이며 그때의 식각 선택비는 0.8 이었다.

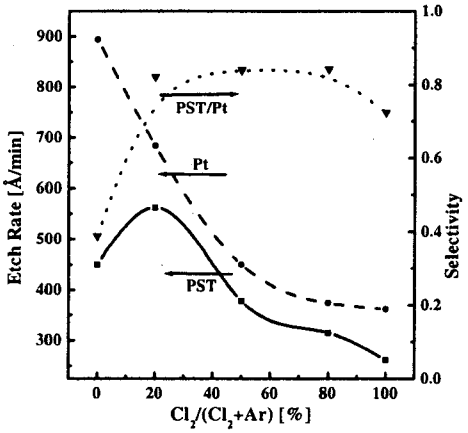

그림 1. Cl_2/Ar 가스의 혼합비에 따른 PST 박막과 Pt의 식각률과 식각 선택비.

Fig. 1. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to Pt as a function of Cl_2/Ar mixing ratio.

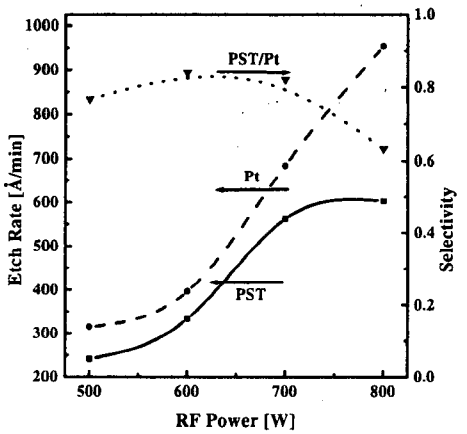

그림 2. RF 전력에 따른 PST박막과 Pt의 식각률과 식각 선택비.

Fig. 2. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to Pt as a function of RF Power.

그림 2는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$가 20 %인 조건에서 총 가스유량은 20 sccm, 하부의 직류 바이어스 전압은 -150 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판 온도는 25 ℃로 고정하였고 RF 전압을 500 W에서 800 W까지 변화시키면서 PST 박막과 Pt의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. RF 전압이 증가함에 따라 PST 박막과 Pt의 식각률은 각각 242 Å/min에서 603 Å/min, 315 Å/min에서 953 Å/min으로 증가한다. 이는 전력이 증가함에 따라 PST 박막을 식각 할 수 있는 Ar 이온 및 Cl 라디칼의 농도가 증가하여 그림 2와 같이 식각률이 증가하는 경향이 나타난다고 생각된다. 반면에 RF 전력이 증가함에 따라 PST 박막과 Pt의 식각 선택비는 증가하다 감소하는 경향을 보이나 많은 변화가 없음을 나타낸다.

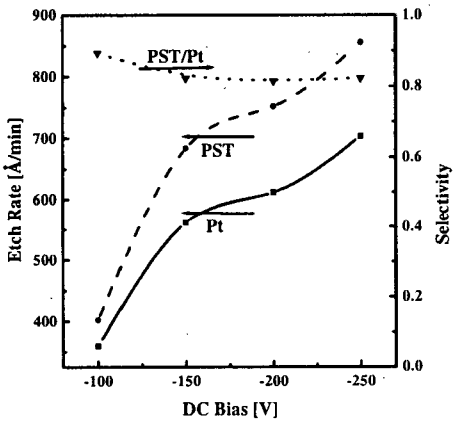

그림 3. 직류 바이어스 전압에 따른 PST 박막과 Pt의 식각률과 식각 선택비.

Fig. 3. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to Pt as a function of DC bias voltage.

그림 3은 직류 바이어스 전압을 -100 V에서 -250 V로 변화시켰을 때 PST 박막 및 Pt의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이 때의 총 가스 유량은 20 sccm, 가스 혼합비는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$가 20 %, RF 전력은 700 W, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판 온도는 25 ℃로 고정하였다. 직류 바이어스 전압을 -100 V에서 -250 V로 변화 시킴에 따라 PST 박막과 Pt의 식각률은 각각 359 Å/min에서 704 Å/min, 402 Å/min에서 856 Å/min으로 증가하였다. 이는 직류 바이어스 전압이 증가하면 Ar 이온들이 웨이퍼로 향하는 충돌에너지가 증가하게 되고, 물리적인 스퍼터링 효과를 크게하여 식각률이 증가하는 결과를 보인다고 판단된다. 반면에 PST 박막과 Pt의 식각 선택비는 거의 변화가 없는데 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 PST 박막과 Pt의 식각 시 기여하는 정도가 비슷하기 때문이라고 사료된다.

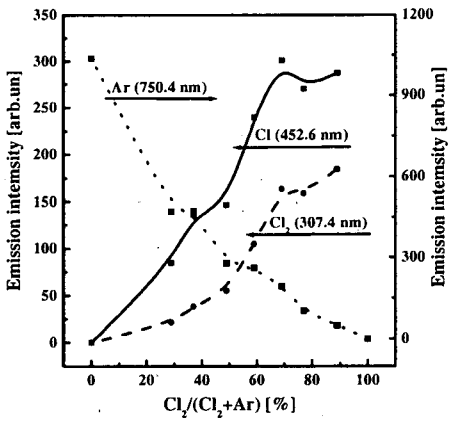

그림 4. Cl_2/Ar 가스의 혼합비에 따른 Cl(452.6 nm), Cl_2(307.4 nm) and Ar (750.4 nm) 빛의 방출 세기.

Figure 4. Emission intensities of Cl (452.6 nm), Cl_2(307.4 nm) and Ar (750.4 nm) as a function of Cl_2/Ar mixing ratio.

PST 박막 식각 시 물리적, 화학적 효과를 이해하기 위하여 가스혼합비에 따른 능동입자의 체적밀도 변화를 OES를 이용하여 측정하였다. Cl_2/Ar 플라즈마의 능동 입자의 체적밀도의 측정을 위해 능동 입자 각각의 방출 파장은 Cl(452.6 nm), Ar(750.4 nm), Cl_2(307.4 nm)로 선택하였다. 위의 방출 파장들은 OES를 이용한 능동 입자의 절대적 밀도를 측정하기 위하여 쓰이는 전형적인 파장이며 반응로의 압력, 가스의 유량, 입력 전력 밀도와 같은 다양한 외부 변수에 대하여 최대값을 나타내는 강하고 안정된 파장이다.

그림 4는 Cl_2/Ar 가스의 혼합비에 따른 능동 입자들의 빛의 방출 세기이다. Cl_2/Ar 가스 혼합비에

서 Cl_2 가스를 80 % 이상 첨가함에 따라 Cl 원자 빛의 방출 세기는 감소하는 경향을 보이고 Cl_2 분자 빛의 방출 세기 또한 증가율이 둔화되는 경향을 보인다. 또한, 그림 4에서 보듯이 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$가 100 % 일때 보다 20 %에서 식각률이 두배 이상 보인다. 이는 다음의 두 가지 요소로 설명할 수 있다. 첫 번째는 Ar 이온에 의한 물리적 스퍼터링이 PST 박막과 식각 반응 부산물의 표면층에 가속 되어 식각률이 증가되는 경우이다. 이는 순수한 Ar에서의 식각률이 순수한 Cl에서의 식각률 보다 높음을 볼 때 명확하다. 두 번째는 Ar 이온에 물리적 스퍼터링에 의해 금속과 산소의 결합이 깨어지게 되어 화학적으로 식각이 잘 이루어 질 수 있게 되는 것이다. 이 경우 20 % 이하의 Cl_2 가스비에서 식각률이 감소하게 되는데 이는 화학적인 능동입자의 체적 밀도가 급격히 감소함을 이유로 들을 수 있다.

Cl_2/Ar 가스 혼합비에 따른 능동입자의 전체적인 내용을 알기 위하여 전자온도와 전자밀도를 측정하였다. Cl_2/Ar 플라즈마에서 하전 입자의 체적 밀도는 Balance quasi-stationary kinetic equation과 quasi-neutrality equation을 이용하여 계산하였다. 그리고 중성 입자의 체적 밀도를 계산하기 위하여 mass balance equation과 Cl 원자의 chemical kinetics equation을 이용하였다. 일반적인 플라즈마 내에서 주된 여기 메커니즘은 직접적인 전자와의 충돌에 의하여 발생한다.

그림 5는 Cl_2/Ar 플라즈마의 능동입자의 형성과 이온화율을 나타낸다. 데이터는 Cl_2를 첨가함에 따라 Cl_2 분자의 해리율이 급격하게 증가함을 보여주는데 이는 Cl_2 분자의 해리가 상대적으로 낮은 에너지(3.4 eV)에서 이루어지기 때문이다. 해리율 상수가 전자 온도에 민감하게 반응하지 않기 때문에 해리율 상수는 전자온도의 감소와 상쇄되고 Cl_2 분자의 해리율은 증가하게 된다. 비록 dissociative ionization과 dissociative attachment가 Cl 원자를 생성하게 되지만 전체적인 Cl 원자의 이온화율에는 중요하지 않다. 그러므로 위의 그림에서 Cl_2/Ar 플라즈마에서 Cl 원자의 주된 소스는 직접적인 전자와의 충돌에 의한 것이라고 보여진다. 중성입자의 동역학에서 보면 Cl 원자의 체적 밀도의 특성은 해리율을 따르게 된다. 그러므로 Cl_2/Ar 플라즈마에서 Ar 가스비의 감소는 Cl 원자의 체적밀도를 천천히 증가하게 한다. 그림 5에서 보듯이 개별적인 이온화율이 순수한 Cl_2 플라즈마로 갈수록 천천히 상승하므로 전체적인 이온화율 또한 천천히 상승하는 경향을 보인다. 하지만 ion Bohm velocity의 증가에 따라 양이온의 이종적 감소(heterogeneous decay)의 증가로 상쇄된다.

4. 결 론

본 연구에서, PST 박막은 유도결합 플라즈마 시스템을 이용하여 식각을 하였다. PST 박막의 식각에는 Cl_2/Ar 플라즈마를 사용하였다. Ar 플라즈마에 Cl_2 (20 %)를 첨가하였을 때 PST 박막의 최고 식각률인 562 Å/min을 얻었으며, 이 때 Pt에 대한 식각 선택비는 0.8이었다. 높은 PST 박막의 식각률을 얻기 위해서는 식각 부산물의 낮은 휘발성으로 인해 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 필요하며 화학적인 식각 보다는 이온에 의한 물리적 스퍼터링 효과가 더 중요하다.

참고 문헌

[1] R. B. Khnmankar, M. A. Kressley, M. R. Visokay, T. Moise, G. Xing, S. Nemoto, Y. Okuno, S. J. Fang, A. M. Wilson, J. F. Gaynor, T. Q. Hurd, D. L. Crenshaw, S. Summerfelt, L. Colombo, IEDM Dig. Tech. 4 (1997) 245.

[2] S. Yamamichi, P. Y. Lesaicherre, H. Yamaguchi, K. Takemura, S. Sone, H. Yabuta, K. Sato, T. Tamura, K. Nakajima, S. Ohnishi, K. Tokashiki, Y. Hayashi, Y, Miyasaka, M. Yoshida, H. Ono, IEEE Trans. Elect. Dev. 44 (1997) 1076.

[3] M. Kiyotoshi, K. Eguchi, Electrochem. Soc. Proc. 144 (1997) 1063.

[4] H. J. Chung, S. J. Chung, J. H. Kim, S. I. Woo, Thin Solid Film 394 (2001) 213.

[5] D. H. Kang, J. H. Kim, J. H. Park, K. H. Yoon, Mat. Res. Bull. 36 (2001) 265.

[6] H. J. Chung, S. I. Woo, J. Vac. Sci. Technol. B19 (2001) 275.

[7] David R. Lide , CRC handbook of chemistry and physics, CRC Press LLC, Washington D.C., 1998, p. 4-66.