

## BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 식각 특성 Etching Characteristics of TiO<sub>2</sub> Thin Film in BCl<sub>3</sub>/Ar Plasma

주영희<sup>a</sup>, 우종창<sup>a</sup>, 박정수<sup>a</sup>, 허경무<sup>b</sup>, 김창일<sup>ab</sup>

<sup>a</sup>중앙대학교 전자전기공학부(E-mail:cikim@cau.ac.kr), <sup>b</sup>중앙대학교 재생에너지학과

**초 록 :** 유도결합 플라즈마 (Inductively Coupled Plasma) 장비를 이용하여 각종 공정조건들에 따른 TiO<sub>2</sub>의 식각 특성을 연구하였다. BCl<sub>3</sub>/Ar 가스의 혼합비, 공정 압력 등을 공정 변수들로 정하였다. 공정 변수가 가스 혼합비일 경우 BCl<sub>3</sub> 가스의 비율이 25 % 일 경우 높은 식각률을 보였다. 또한 X-ray photoelectron spectroscopy를 이용하여 분석한 결과, TiO<sub>2</sub>의 식각 메커니즘은 화학적인 영향 보다는 물리적인 영향을 더 많이 받는다.

### 1. 서론

최근 기존 DRAM을 대체할 수 있고 비휘발성을 가지는 메모리의 필요성이 크게 되고 있다. 그러므로 고용량 정보 저장에 필요한 초고집적화가 가능한 비휘발성 메모리 소자 개발이 중요하다. 차세대 메모리로 대두되고 있는 소자는 PRAM, ReRAM, MRAM 등이 있다. 차세대 메모리 중 ReRAM의 경우 금속 산화물을 이용한 MIM 구조를 가지고 있다. ReRAM 특성을 보이는 재료들은 초거대 자기저항 물질 (Colossal Magnetoresistance-CMR), 이성분계 산화물, Chalcogenide 물질, 세 가지 종류로 분류 될 수 있다. TiO<sub>2</sub>의 경우 이성분계 산화물 중 하나로 MIM구조에서 절연층으로 사용된다. 이번 연구에서는 ReRAM의 특성을 가지고 있는 물질인 TiO<sub>2</sub>의 건식 식각 결과를 보고할 것이다.

### 2. 본론

본 실험에 사용된 유도 결합 플라즈마 장비는 스테인레스의 26 cm 원통형 반응로로 이루어져 있다. 플라즈마를 형성하기 위하여 3.5 턴을 가지는 구리 코일 형태인 안테나가 있으며, 안테나는 13.56 MHz 주파수를 가지는 RF 전원이 연결되어 있다. 또한 하부 기관에도 13.56 MHz 주파수의 RF 전원이 연결되어 있다. 에칭 가스를 공급하기에 앞서 챔버는 Mechanical pump와 turbo-molecular pump를 이용하여 기본 압력을 10<sup>-6</sup> Torr 이하로 유지하였다. 그림1과 같은 유도 결합 플라즈마 장비에서 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스를 이용하여 실험을 수행하였다. 실험에 사용 된 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께는 700 nm 이었다. 실험에 사용 된 가스의 총 유량은 20 sccm으로 고정하였고, 바라트론 표준 치수에 의해 공정 압력을 조절하였다. TiO<sub>2</sub>의 식각 속도는 식각 변수인 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비와 공정압력을 변화시키면서 측정하였다. 식각 속도는 surface profiler (KLA Tencor, Alpha-step 500)를 사용하여 측정하였으며 식각 전후의 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면 반응을 X-ray photoelectron Spectroscopy (ESCALAB 200R, VG Scientific)를 사용하여 분석하였다.

그림 2는 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 식각 속도를 나타내고 있다. 이때의 RF Power와 DC-bias는 각각 400 W, -100 V 였고, 공정 압력과 기관 온도는 2Pa과 40°C로 유지시켜 주었다. 그림 2를 보다시피 BCl<sub>3</sub>의 가스 첨가량이 0 sccm 에서 5 sccm까지 증가함에 따라서 식각 속도도 같이 증가하였다. 이 때 최대 식각 속도인 84.6 nm/min에 도달하였다. 하지만 BCl<sub>3</sub> 가스가 5 sccm 이상으로 첨가 되었을 경우 식각 속도는 점점 감소되는 것을 알 수 있다. BCl<sub>3</sub>(5 sccm)/Ar (15 sccm)에서 식각 속도가 증가하는 것은 Ar 가스가 증가함에 따라 Ar<sup>+</sup> 이온에 의한 물리적 식각의 증가로 TiO<sub>2</sub> 결합이 분리되고 Ti와 Cl이 결합하여 TiCl<sub>3</sub>를 형성하게 된다고 사료된다. 하지만 BCl<sub>3</sub> 가스를 5 sccm이상 첨가하였을 경우 TiCl<sub>2</sub>와 같은 녹는점이 높은 식각 부산물들이 TiO<sub>2</sub> 박막 표면에 잔류할 것으로 예상되며, 이를 제거 해줄 Ar<sup>+</sup> 이온의 밀도가 감소하기 때문의 TiO<sub>2</sub>의 식각 속도가 감소되는 것으로 사료된다.

그림 3은 공정 압력에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 식각 속도를 나타내고 있다. 이 때 가스의 혼합비는 BCl<sub>3</sub>(5 sccm)/(15 sccm)이고 RF power는 400 W, DC-bias는 - 100 V를 유지 시켜주었다. 그림 2에서 알 수 있듯이 공정 압력이 1 Pa에서 3 Pa로 높아짐에 따라 식각 속도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 공정 압력이 높아지면서 B, Cl, Ar 등 식각에 작용하는 라디칼들의 밀도는 높아지나 평균 자유행로가 짧아져 박막에 충돌하는 이온의 에너지가 감소하고, 이온들과 라디칼들의 충돌에 의한 산란현상도 늘어나기 때문에 식각 속도가 감소된다고 판단된다.

그림 4는 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비에 따라 TiO<sub>2</sub> 표면에서 Ti 2p와 O 1s의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 가스 혼합비를 제외한 다른 식각 변수는 400 W의 RF power, - 100 V의 DC-bias, 2 Pa의 공정 압력으로 유지시켜 주었다. 그림 4 (a)는 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비에 따른 Ti 2p의 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스를 첨가하여 식각한 TiO<sub>2</sub> 표면에서 Ti 2p<sub>3/2</sub>가 높은 에너지 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 BCl<sub>3</sub> 첨가로 인해 활성화 된 라디칼들이 TiO<sub>2</sub> 표면에서 화학적인 작용이 활발하게 일어난 것을 알 수 있다. 그림 4(b)를 보면 또한 O 1s의 스펙트럼이 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스가 첨가 된 플라즈마 상태에서 식각 하였을 경우 529.75 eV에서 530.95 eV로 이동하는 것을 볼 수 있다. 하지만 그림 7에서 보다시피 Ti 2p와 O 1s 모두 BCl<sub>3</sub> 가스만 첨가하였을 경우가 BCl<sub>3</sub>/Ar 혼합 가스를 첨가 하였을 경우보다 결합에너지가 더 낮은 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상이 일어나는 이유는 Ar 가스를 첨가하였을 경우 Ar<sup>+</sup> 이온의 충격으로 인해 TiO<sub>2</sub>의 격자 구조가 파괴 되면서 더 많은 라디칼들과 결합한 것으로 판단된다.

다. 이는 Ar가스에 BCl<sub>3</sub>를 첨가함으로써 인해 화학적인 반응뿐만 아니라 물리적인 작용을 통해 TiO<sub>2</sub>의 식각 속도가 증가된다는 것을 알 수 있다.

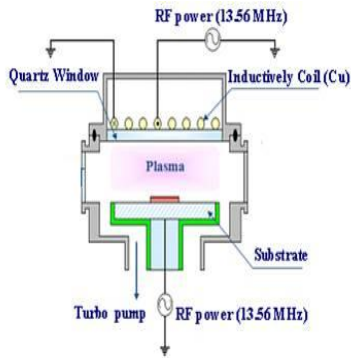


Fig. 1. Schematic of inductively coupled plasma system.

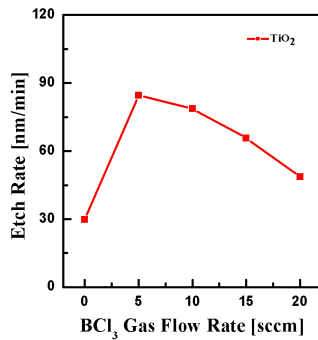


Fig. 2. Etch rate of TiO<sub>2</sub> thin film as a function of the BCl<sub>3</sub>/Ar gas mixing ratio.

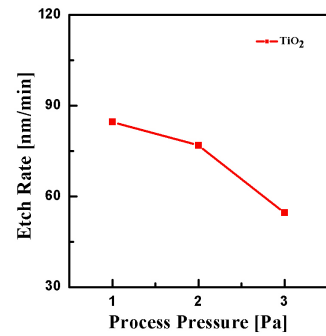


Fig. 3. Etch rate of TiO<sub>2</sub> thin film as a function of the process pressure.

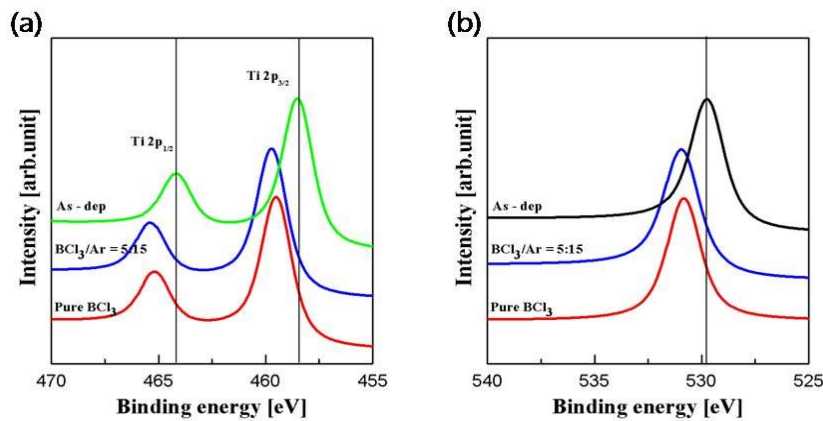


Fig. 4. XPS narrow scan spectra (a) The Ti 2p XPS narrow scan spectra. (b) The O 1s XPS narrow scan spectra.

### 3. 결론

본 논문에서는 BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마를 이용하여 TiO<sub>2</sub>의 식각 실험을 수행 하였다. BCl<sub>3</sub>(5 sccm)/Ar(15 sccm)에서 84.6nm/min으로 가장 높은 식각 속도를 보였다. XPS 분석 결과를 고려하면, TiO<sub>2</sub>의 식각은 물리적인 스퍼터링에 의한 식각과 화학적인 반응을 통한 식각이 같이 일어나는 것을 알 수 있다.

### 참고문헌

1. 이동수, 심현준, 최두호, 황현상, 물리학과 첨단기술, (2005) 30.
2. J.B.Park, W.S.Lim, S.D.Park, G.Y.Yeom, J.Kor,Phys.Soc, 54 (2009) 976,
3. N.M.Muthukrishnan, K.Amberialdis, A.E.Riad, J.Electrochem.Soc., 144 (1997) 1780.
4. C.E.B.Marino, P.A.P.Nascente, S.R.Biaggio, R.C.Rocha-Filho, N.Bocchi, Thin Solid Films, 468 (2004) 109.
5. 엄두승, 우종창, 김동표, 김창일, 한국전기전자재료학회지, 21 (2008) 1051,