

## 유도결합 CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마에 의한 Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 박막의 식각 표면 반응

### Surface Reactions on the Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Thin Films Etched in Inductively Coupled CF<sub>4</sub>/Ar Plasma

김동표, 김경태, 김창일

(Dong-Pyo Kim, Kyoung-Tae Kim, and Chang-Il Kim)

#### Abstract

Etching species in CF<sub>4</sub>/Ar plasma and the behavior of etching rate of Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BLT) films were investigated in inductively coupled plasma (ICP) reactor in terms of etch parameters. The etching rate as functions of CF<sub>4</sub> contents showed the maximum 803 Å/min at 20% CF<sub>4</sub> addition in CF<sub>4</sub>/Ar plasma. The increase of RF power and DC bias voltage caused to an increase of etch rate. The variation of relative volume densities for F and Ar atoms were measured with the optical emission spectroscopy (OES). The chemical states of BLT were investigated with using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS narrow scan analysis shows that La-fluorides remained on the etched surface. The presence of maximum etch rate at CF<sub>4</sub>(20%)/Ar(80%) may be explained by the concurrence of two etching mechanisms such as physical sputtering and chemical reaction. The roles of Ar ion bombardment include destruction of metal (Bi, La, Ti)-O bonds as well as assistant for chemical reaction of metals with fluorine atoms.

**Key Words** : BLT, OES, XPS, CF<sub>4</sub>/Ar

#### 1. 서론

비휘발성 강유전체 메모리(FRAM: non-volatile ferroelectric random access memories)의 커패시터의 유전체로서 PZT(Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)와 Bi 층상 구조를 가지는 SBT (SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 및 BLT (Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) 박막들이 개발되어 왔다[1]. 이들 강유전체 박막 중에서 BLT 박막은 증착 온도가 650~700°C로 비교적 낮으며, 잔류분극의 값이 SBT 박막

(P<sub>r</sub>=4~16 μC/cm<sup>2</sup>)과 비교하여 상대적으로 높은 값 (P<sub>r</sub>=16~20 μC/cm<sup>2</sup>)을 보유하고 있으며, 또한 BLT 박막 내의 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 층에 의하여 피로특성에 대한 높은 저항성을 가지고 있으며, Bi를 La로 치환함에 따라 산소 공핍에 대한 화학적 안정성이 높은 장점들을 가지고 있다[2-4]. 그러므로, 현재 BLT 박막을 고밀도 FRAM에 적용하기 위하여 박막의 성장에 대하여 많은 연구를 진행되고 있다.

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 수직한 식각 형상제어, 하부층이나 마스크 물질에 대한 식각 선택비, 빠른 식각 속도 그

중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221,  
Fax: 02-812-9651

Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr

2002년 11월 5일 접수, 2002년 12월 10일 1차 심사완료,  
2002년 2월 25일 최종 심사완료

리고 하부 회로에 대한 손상이 없어야 한다. 현재 까지 낮은 전자의 온도, 기판에 도달하는 이온의 유량과 에너지의 제어가 용이한 ICP (inductively coupled plasma)를 이용한 강유전체 박막의 식각 공정의 개발이 활발하게 진행되고 있다[5-9]. CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>/Ar 와 Cl<sub>2</sub>/Ar를 이용한 ICP 플라즈마는 PZT와 SBT의 식각에서 높은 식각 속도 등 좋은 식각 특성을 제공하고 있다[5-10]. Mace 등은 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>를 이용한 PZT 박막의 식각에서 금속플로라이드 화합물 (TiF<sub>4</sub> 와 ZrF<sub>4</sub>)들이 금속 클로라이드 화합물(TiCl<sub>4</sub>와 ZrCl<sub>4</sub>) 보다 높은 증기압을 가지고 있다고 보고하였다[10]. 서정우 등은 CHF<sub>3</sub>/Ar 와 MEICP (magnetically enhanced inductively coupled plasma)를 이용한 SBT의 식각에서 Bi가 물리적 식각으로 효과적으로 제거된다고 보고하였다[7]. 그러나, 지금까지 CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마와 ICP 식각 장비를 이용한 BLT 박막의 식각에 대한 연구보고는 거의 없다.

본 연구에서 BLT 박막은 CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마와 ICP 식각 장치를 이용하여 식각 되었으며, BLT의 식각 특성으로 식각 속도와 식각 선택비의 변화를 측정하였다. OES(optical emission spectroscopy)를 이용하여 CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마 내의 Ar과 F의 상대적 부피의 변화를 관찰하였고, 플라즈마에 노출된 BLT 박막 표면의 화학 결합의 변화는 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 관찰하였다. 식각형상은 SEM(scanning electron microscopy)를 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험

BLT 박막은 MOD (metal organic deposition) 방법으로 증착하였다. 전구체는 bismuth acetate [Bi(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], lanthanum-acetate hydrate [(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)La<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O]와 titanium isopropoxide {Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}을 사용하였고, 용매는 acetic acid [CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H]와 2-methoxyethanol [CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]을 사용하였다. 열처리 과정에서 Bi 손실을 보충하기 위하여 약 10%의 bismuth acetate를 파잉 첨가하였다. 최종 용액의 몰 비는 Bi: La: Ti = 3.25: 0.75: 3 이었다. 위와 같이 준비된 BLT 용액은 스피너를 이용하여 Pt(120nm)/Ti(30nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 증착하였다. 이때 4000 rpm에서 30 초 동안 코팅한 후, 유기물질을 제거하기 위하여 핫 플레이트 위에서 400°C에서 10분 동안 건조하였다. 이 건조된 박막은 결정화를 위하여 산소분위기와 600°C에

서 1시간 동안 열처리하였다. 최종 BLT 박막의 두께는 약 200 nm이었다.

BLT 박막은 ICP 식각장치에서 CF<sub>4</sub>/Ar 가스 혼합비를 변화시키면서 식각 하였다. 이때, 총유량은 20 sccm, RF 전력은 700 W, DC 바이어스 전압은 -200 V, 그리고 반응로의 압력은 15 mTorr로 고정하였다. 식각 속도는 BLT 박막을 1분 동안 식각 후, Alpha-step surface profiler [Tencor  $\alpha$ -step 500]를 이용하여 측정하였고, 가스 혼합비의 변화에 대한 BLT 박막의 식각 속도의 변화 원인을 이해하기 위하여 CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마 내의 F와 Ar 원자의 빛의 방출 세기를 OES[SC Technology PCM 420]를 이용하여 측정하였다. CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마에 노출된 BLT 박막표면의 화학 조성의 변화는 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, La, Ti과 F에 대한 narrow scan 분석을 하였고, 이때 분해능은 0.45 eV이었다. 측정된 스펙트럼들의 에너지는 결합에너지 285 eV를 가지는 C 1s를 기준으로 보정하였다. 식각형상은 SEM[PHILIPS XL30SFEG]를 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

유도결합 플라즈마에서의 BLT 박막의 식각 특성을 관찰하기 위하여 식각 공정 변수인 CF<sub>4</sub>/Ar 가스 혼합비에 대한 BLT 와 Pt 의 식각 속도 및 식각 선택비의 변화를 관찰하여 그림 1에 나타내었다. 그림 1에 나타난 바와 같이 Ar 가스 플라즈마를 이용한 BLT 식각에서 597 Å/min의 식각 속도를 얻었다. 이는 BLT 기판으로 입사되는 Ar 이온들이 물리적 스퍼터링이 가능한 충분한 에너지 (>50 eV)를 보유하고 있을 것으로 판단된다. CF<sub>4</sub> 가스만의 플라즈마에서 267 Å/min의 식각 속도를 얻었다. Ar 가스만의 플라즈마에서의 BLT의 식각 속도가 CF<sub>4</sub> 가스만의 플라즈마에서보다 약 2배 정도 빠르다. 이는 Ar 이온의 스퍼터링에 의한 물리적 식각이 F 원자와의 반응에 의한 화학적 식각보다 보다 효과적이라는 것을 설명하고 있다.

Olthoff 등은 CF<sub>4</sub> 가스만의 플라즈마 내에 CF<sub>x</sub><sup>+</sup>(CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>) 이온들이 존재 하지만, 이온의 유량이 Ar 가스만의 플라즈마와 비교하여 약 4 배 낮게 나타나고 있다[11]. 그러므로 BLT의 식각

속도가 감소한 이유는 BLT 박막의 표면에 도달하는 이온의 유량의 감소에 의한 영향 또는  $CF_x^+$  이온들은 BLT 박막의 표면과 반응하여 polymer 층을 형성하기 쉽기 때문이라 판단된다.

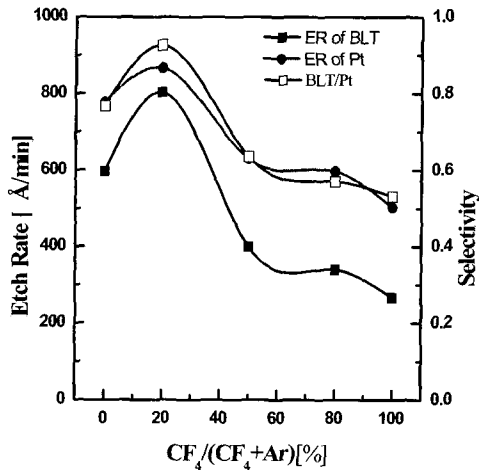


그림 1.  $CF_4/Ar$  가스 혼합비 변화에 대한 BLT와 Pt의 식각 속도 및 식각 선택비.

Fig. 1. The etch rate of BLT and Pt and the selectivity of BLT to Pt as a function of  $CF_4/Ar$  mixing ratio.

$CF_4$  가스 혼합비를 20%까지 증가시켰을 때, BLT의 식각 속도는 803 Å/min으로 증가하였다. 그러나,  $CF_4$  가스 혼합비를 20% 이상 더욱 증가시켰을 때, BLT의 식각 속도는 더욱 감소하여  $CF_4$  가스만에 의한 식각에서 267 Å/min로 감소하였다. 20%의  $CF_4/Ar$  가스 혼합비에서 최대속도를 얻은 이유는 BLT의 구성 원소와 F 원자와의 결합에 의한 화학적 식각과 Ar 이온에 의한 물리적 식각이 상호 보완작용을 하였기 때문으로 판단된다. 이들 결과로부터  $CF_4/Ar$  플라즈마에서의 BLT 식각 메커니즘은 다음과 같이 설명할 수 있다. 1)  $Ar^+$  충돌이 BLT 원소의 물리적 스퍼터링에 관여할 뿐만 아니라 금속(Bi, La, Ti)-산소(O) 결합을 파괴하고, F 원자와 결합을 할 수 있도록 충분한 에너지를 공급시킨다. 2) 식각 부산물인 금속-플로라이드(La-F)는 용융점이 1493°C 이므로 휘발성이 낮으므로 열반응에 의한 탈착은 불가능하며, 이온의 충돌에 의한 스퍼터링에 의해서만 BLT 박막의 표면에서 탈착될 수 있다.

앞에서 살펴본 바와 같이 가스 혼합비 변화에 대한 BLT 박막의 식각 속도 의존성은 OES를 이용하여 측정된 F와 Ar 원자들의 밀도 변화로 설명할 수 있다. 일반적으로 플라즈마 내에서의 여기 메커니즘은 직접적인 전자와의 충돌에 의하여 발

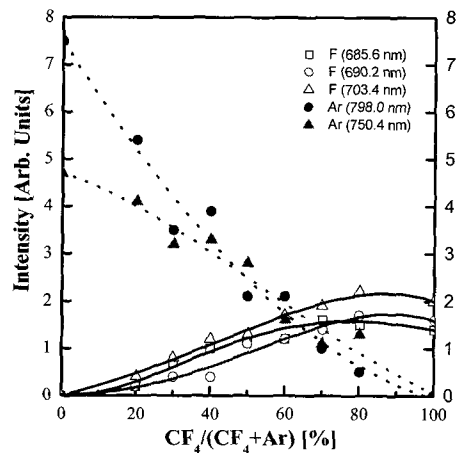


그림 2.  $CF_4/Ar$  가스 혼합비 변화에 대한 F과 Ar 원자의 OES 방출세기.

Fig. 2. The OES emission intensities of F and Ar atoms as a function of  $CF_4/Ar$  mixing ratio.

생한다고 알려져 있다. OES의 정량적 분석을 위하여 먼저, 측정된 빛의 세기와 이에 해당되는 입자의 밀도와와의 관계를 확립하는 것이 매우 중요하다. 그러므로 정량적인 분석을 위하여 직접적으로 전자의 충돌에 의하여 여기된 원자나 분자 파장을 선택하여야 한다. 반면에, 빛을 방출하는 천이를 제외한 여기 상태를 비활성화하는 과정은 모두 무시한다. 본 실험에서 압력, 가스의 유량, 입력 전력 밀도와 같은 다양한 외부 변수에서 최대 값을 관찰할 수 있는 강하고 안정된 파장으로 Ar 원자의 경우 798.0 nm, 750.4 nm 이고, F 원자의 경우 685.6 nm, 690.2 nm 및 703.4 nm 파장으로 결정하였다. 지금까지 위에 언급한 모든 파장들은 위의 두 가지 조건을 모두 만족시킨다. 이는 선택된 모든 Ar과 F 파장들은 여기된 빛의 세기는 식(1)에 의하여 여기률에 비례한다.

$$I \approx R_{ex} = K_{ex}n_eN \quad (1)$$

여기서  $K_{ex}$ 는 여기 상수이고,  $n_e$  은 전자밀도,  $N$ 은 해당 입자들의 밀도이다. 식 (1)으로부터 만약 외부의 변수에 상관없이  $K_{ex}n_e$ 가 일정하다면 방출되는 빛의 세기와 원자 또는 분자의 밀도는 직접적으로 비례한다는 것을 알 수 있다.

그림 2는  $CF_4/Ar$  가스 혼합비에 대한 Ar과 F 원자의 빛의 방출 세기를 나타내고 있다. 그림 2에 나타난 바와 같이 두 파장의 빛의 방출 세기는  $CF_4/Ar$  혼합가스의 Ar 량에 비례하고 있다. Ar 원자들은 플라즈마 내에서 어떤 화학반응에도 관여하지 않는 것을 고려하면 일정한 압력에서  $CF_4/Ar$  혼합가스에서 Ar 량이 변하여도  $K_{ex}n_e$ 의 값은 일정할 것으로 가정하였다. 이와 같은 가정은 모든 플로라인 원자들과  $CF_2$  분자들에게 적용될 수 있을 것이다. 그 이유는 Ar 원자(13.5 eV) 들은 F 원자 (14.79 eV) 보다 가장 높은 excitation threshold energy를 가지고 있고, 그들의 여기 상수는 높은 에너지 꼬리 영역에서 EEDF(electron energy distribution function)의 변화에 더욱 민감하다. 그림 2에서와 같이 Ar원자의 excitation constants가  $CF_4/Ar$ 의 가스 혼합비에 대하여 민감하지 않으므로 위와 같은 결론이 낮은 excitation thresholds 에너지를 가진 모든 다른 원자나 분자에서 얻을 수 있을 것이다. 그러므로, 본 실험에서 모든 선택된 Ar과 F 원자의 빛의 방출 세기가 모든 공정 변수에서 이에 해당되는 밀도의 변화와 관련 있다고 추측할 수 있다. 또한, 그림 2에 나타난 바와 같이  $CF_4$  첨가량이 0%에서 80% 까지 증가함에 따라 모든 플로라인 파장들의 빛의 방출 세기가 증가하였다. 그리고  $CF_4$  혼합비가 80% 이상인 영역에서는 감소하였다. 즉, Ar이  $CF_4$  플라즈마에 0%에서 20% 증가함에 따라 모든 플로라인 파장들의 빛의 방출 세기가 증가하고 있다. 위에서 언급한 바와 같이, 빛의 방출 세기는 해당되는 입자들의 밀도와 비례하기 때문에 Ar이 첨가된 경우, "trancyparency" 효과에 의하여 플라즈마의 전기-물리적 특성이 변한다. 이러한 효과는  $CF_4/Ar$ ,  $Cl_2/Ar$  및  $Cl_2/He$ 과 같은 할로젠 가스와 비휘발성 가스에서 일반적으로 발생한다[12,13]. Ar이 첨가됨에 따라 전자의 평균에너지가 증가하고, 이는 전자 충돌에 의한  $CF_4$  가스의 해리율을 증가시키므로 플로라인 원자들의 상대적 밀도가 증가한다. 그러나, Ar 첨가량이 20% 이상인 영역에서는 혼합가스내의 플

로라인의 양이 감소하여 이 효과가 감소하게 되어 플로라인 원자의 밀도가 감소하게 된다.

앞에서 BLT의 식각에서 Ar 이온이 BLT 박막의 구성 원소를 스퍼터링 효과로 제거하거나 금속-산소 결합을 파괴하여 F 라디칼과의 반응을 돕는다고 가정하였다. 이 화학적 반응의 도움은 20%의  $CF_4$  가스가 Ar 플라즈마에 첨가된 경우, 매우 효과적으로 작용하여 BLT의 식각 속도를 증가시켰다.  $CF_4$  첨가량이 20% 이상 증가함에 따라 BLT의 식각 속도를 감소시키고 있다. 이는 첫째 플라즈마 내의 Ar 이온의 밀도와 기판에 도달하는 Ar 이온의 유량의 감소로 설명될 수 있고, 둘째 비휘발성을 가지는 금속-플로라이드 결합물이 축적되어 이온의 충격과 F 원자가 BLT 박막과 반응을 하는 것을 방해하기 때문으로 설명할 수 있다. 이를 관찰하기 위하여  $CF_4/Ar$  플라즈마에 노출된 BLT 박막 표면에서의 Bi, La, Ta 과 F의 화학 반응을 XPS narrow scan 분석을 수행하였다 (그림 3). 그림 3(a)는  $CF_4/Ar$  가스 혼합비에 대한 Bi 4f의 XPS narrow scan 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 3(a)에 나타난 바와 같이, Bi 4f의 core level이 double let 형태로 나타나고 있으며, 이 피크들은 Bi-산화물인 각각  $Bi_2O_3$  4f<sub>7/2</sub>(158.7 eV)와  $Bi_2O_3$  4f<sub>5/2</sub>(163.7 eV)에 해당된다[14,15]. 그림 3(a)의 (2)~(4)에서  $Bi_2O_3$  4f<sub>5/2} 와  $Bi_2O_3$  4f<sub>7/2}</sub> 세기가  $CF_4$  첨가량이 증가함에 따라 증가하고 있다. 그러나, Desu 등과 Asami 등에서 보고한 것과는 달리 보다 낮은 결합에너지에서 Bi 금속에 해당되는 새로운 피크들은 나타나고 있지 않다[14,15]. 이는 식각되는 물질들의 조성과 시각 조건에 의존하기 때문으로 판단되고, 또한 이러한 경향은 Bi 산화물의 높은 스퍼터링 효율 때문에 이온의 스퍼터링에 의하여 효과적으로 식각되었기 때문으로 판단된다 [16]. 그림 3(b)는  $CF_4/Ar$  가스 혼합비에 대한 La 3d의 XPS narrow scan 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 3(b)의 스펙트럼 (1)과 (2)에서 결합에너지 833.9 eV의 피크는 La 3d<sub>5/2</sub>-O 결합에 해당되며, 이 결합의 피크 세기는 매우 작게 나타나고 있다. 이는 La이 Bi에 치환된 양이 적고, 또한 식각 후 시료가 대기 중 노출에 의한 결과라고 판단된다. 그러나,  $CF_4$  첨가된 경우 그림 3(b)의 스펙트럼 (3)과 (4)에 나타난 바와 같이 La-F 결합이 증가하고 있다. BLT 내의 La은 순수 Ar 플라즈마에</sub>

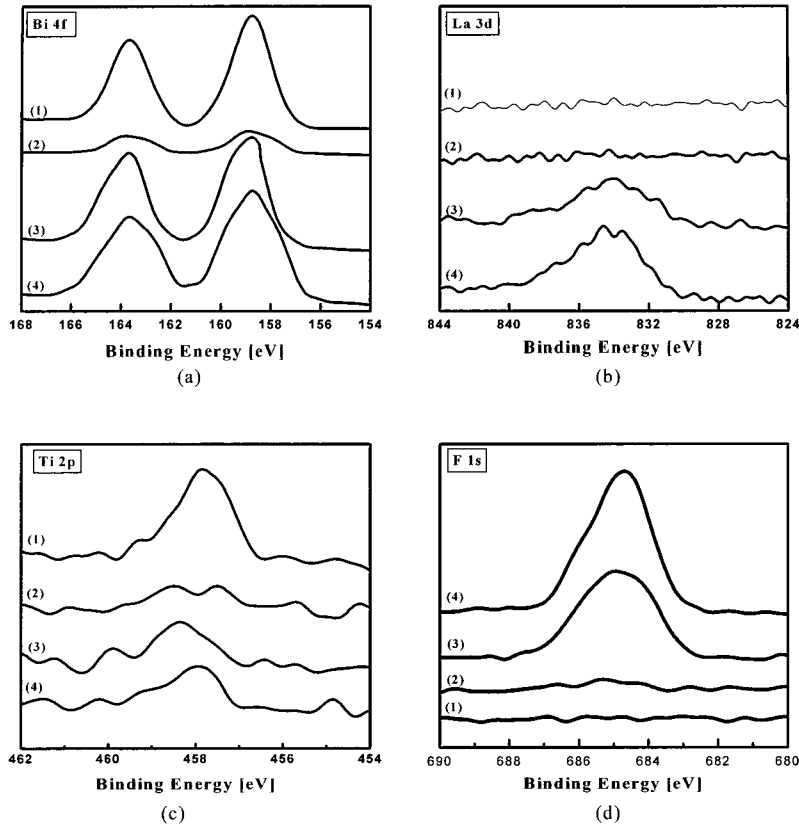


그림 3. CF<sub>4</sub>/Ar 가스 혼합비에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼; (a) Bi 4f, (b) La 3d, (c) Ti 2p, (d) F 1s.  
**Fig. 3.** The XPS narrow scan spectra of BLT thin films as a function of CF<sub>4</sub>/Ar mixing ratio; (a) Bi 4f, (b) La 3d, (c) Ti 2p, (d) F 1s.

서 Ar 스퍼터링에 의하여 효과적으로 제거되나, CF<sub>4</sub> 가스가 첨가 된 경우 La-F 결합을 형성하여, 이 식각 부산물은 높은 끓는점 (LaF<sub>3</sub> > 1493°C)을 가지고 있어 열 반응에 의한 탈착이 불가능하다 [17]. 그러므로, 이 La-F 화합물은 Ar의 스퍼터링에 의하여 BLT 박막으로부터 제거할 수 있다. 이로부터 BLT 식각에서 La의 제거율이 ICP에서 식각 속도를 결정하는 요소라고 판단된다. 그림 3(c)는 Ti 2P의 XPS narrow scan 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 3(c)의 스펙트럼 (1)과 (2)에 나타난 바와 같이 결합에너지 457.5 와 458.4 eV의 피크들은 각각 Ti 2p<sub>3/2</sub>-O 결합과 Ti-(Bi, La)-O 결합이다. 그림 3의 스펙트럼 (3)과 (4)에서 Ti 피크의 세기가 증가하고 있다. 이는 Ti 산화물 또한 높은 스퍼터링 효율을 가지고 있어 Ar 플라즈마에

서 Ti의 피크 세기가 가장 낮게 나타나고 있으며, CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마에서는 Ar의 첨가량의 감소에 의하여 Ti-O가 충분하게 식각 되지 못하였기 때문에 판단된다, Ti-F 화학반응에 의하여 식각 부산물은 형성되지만, 이 식각 부산물의 높은 휘발성 때문에 스펙트럼 (3)과(4)에서 관찰되지 않았다. 그림 3(d)는 F 1s의 XPS narrow scan 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 3(d)의 스펙트럼 (1)과 (2)에서 684.6 eV 결합에너지에서 F 1s가 나타나지 않고 있다. 그러나, 그림 3(d)의 스펙트럼 (3)과 (4)에서 CF<sub>4</sub> 첨가량이 증가함에 따라 F 1s 피크의 세기가 증가하고 있는데, 이는 F이 BLT의 구성 원소들과 반응을 하여 비휘발성 식각 생성물을 형성하기 때문이라 판단된다.

그림 4는 20%의 CF<sub>4</sub>/Ar 가스혼합비에서 식

각된 BLT 박막의 SEM 단면 사진을 나타내고 있다. 고밀도 FRAM을 제작하기 위하여서는 정밀한 CD 제어와 70° 이상의 식각 형상을 확보할 수 있어야 한다. 그림 4에 나타난 바와 같이, BLT의 식각 형상은 75° 이상이었으며, 상부의 코너에서 bulls ear와 같은 것이 없는 깨끗한 단면을 얻었다.

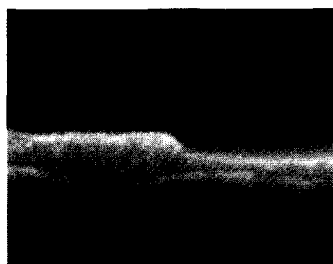


그림 4. CF<sub>4</sub>(20%)/Ar(80%)에서 식각된 BLT 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 4. The cross sectional SEM photograph of BLT film etched with CF<sub>4</sub>(20%)/Ar (80%) mixing ratio.

#### 4. 결론

CF<sub>4</sub>/Ar 가스 혼합비에 대한 BLT 박막의 식각 특성을 식각 속도의 변화, Ar 원자와 F 원자의 상대적 부피의 변화, 그리고 플라즈마에 노출된 BLT 박막의 표면에서의 화학조성의 변화를 통하여 관찰하였다. Ar 가스만의 플라즈마에서의 BLT의 식각 속도가 CF<sub>4</sub> 가스만의 플라즈마에서보다 2배정도 높았다. CF<sub>4</sub> (20%)/Ar(80%) 가스 혼합비에서 최대 식각 속도를 803 Å/min를 얻었다. 이는 BLT의 식각이 물리적 스퍼터링과 화학 반응에 의한 식각에 동시에 발생하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 OES 분석을 통하여 플라즈마 내에서 CF<sub>4</sub> 첨가량이 증가함에 따라 F 원자의 빛의 방출 세기는 증가하였으나 Ar 원자의 빛의 방출 세기는 감소하였다. F 원자나 Ar 원자의 빛의 방출 세기는 각각의 원자들의 밀도에 비례하므로, CF<sub>4</sub> 첨가량이 증가함에 따라 F 원자의 밀도가 증가하였고, 반면에 Ar 원자의 밀도가 감소하였다. 이는 CF<sub>4</sub>의 혼합비가 증가함에 따라 BLT의 식각 속도가 감소하는 것과 일치한다. XPS 분석을 통하여 CF<sub>4</sub>가 첨가된

플라즈마에서 금속 플로라이드(La-F) 식각 부산물을 관찰할 수 있었으며, 이의 효과적인 제거가 BLT의 식각을 결정하는 요소임을 확인할 수 있었다. 그러므로 BLT 박막의 식각 메커니즘은 먼저 Ar 이온에 의하여 BLT 구성 원소들이 스퍼터링되거나 금속-산소 결합을 파괴하여 플로라인과 화학 반응을 하게 하는 에너지를 공급하여 비휘발성을 가지는 식각 부산물을 형성하게 된다. 이 식각 부산물은 Ar 이온의 충돌에 의하여서만 BLT 박막의 표면으로부터 탈착이 가능함을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 과학재단 특정기초 연구(No. R01-2001-00268)에 의한 것이며 이에 감사 드립니다. 그리고, XPS 분석에 도움을 주신 한국기초과학기술지원연구원의 원미숙 박사님께 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Applications", North-Holland, New York, 1991.
- [2] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories", Nature, Vol. 401, No. 14, p. 682, 1999.
- [3] 김정태, 김창일, 강동희, 심일운, "비휘발성 메모리 소자응용을 위한 과잉 Bi 첨가에 따른 BLT 박막의 강유전 특성", 전기전자재료학회 논문지, 15권, 9호, p. 764, 2002.
- [4] Y. Ding, J. S. Liu, H. X. Qin, J. S. Zhu, and Y. N. Wang, "Why lanthanum-substituted bismuth titanate becomes fatigue free in a ferroelectric capacitor with platinum electrodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 78, p. 4175, 2001.
- [5] T. H. An, J. Y. Park, G. Y. Yeom, E. G. Chang, and C. I. Kim, "Effects of BC<sub>l3</sub> addition on Ar/Cl<sub>2</sub> gas in inductively coupled plasmas for lead zirconate titanate etching", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 18, p. 1373, 2000.

- [6] J. K. Jung and W. J. Lee, "Dry etching characteristics of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films in CF<sub>4</sub> and Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> inductively coupled plasmas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, p. 1408, 2001.
- [7] 강필승, 김경태, 김동표, 김창일, 이수재, "Ar/CF<sub>4</sub> 유도결합 플라즈마를 이용한 (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>) TiO<sub>3</sub> 박막의 식각 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 11호, p. 933, 2002
- [8] 김동표, 김창일, 이철인, 김태형, 이원재, 유병근, "Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 유도결합 플라즈마에 의해 식각된 SBT 박막의 표면 손상", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 570, 2002.
- [9] 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 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films in Cl<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 19, p. 1315, 2001.
- [10] H. Mace, H. Achard, and L. Peccoud, "Reactive ion etching of Pt/PZT/Pt ferroelectric thin film capacitors in high density DECR plasma", Microelectron. Eng., Vol. 29, p. 45, 1995.
- [11] J. K. Olthoff and Y. Wang, "Studies of ion bombardment in high density plasmas containing CF<sub>4</sub>", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 17, p. 1552, 1999.
- [12] R. Chen, H. Huang, C. J. Spanos, and M. Gatto, "Plasma etch modeling using optical emission spectroscopy", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, p. 1901, 1996.
- [13] J. Y. Choe, I. P. Herman, and V. M. Donnelly, "Analysis of the etching of silicon in an inductively coupled chlorine plasma using laser thermal desorption", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 15, p. 3024, 1997.
- [14] S. B. Desu and W. Pan, "Reactive ion etching of ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>x</sub>Nb<sub>2-x</sub>O<sub>9</sub> thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 68, p. 566, 1996.
- [15] K. Asami, I. Koiwa, and T. Yamanobe, "Effects of ion etching and annealing in O<sub>2</sub> atmosphere following ion etching on properties and chemistry of Sr<sub>0.9</sub>Bi<sub>2.1</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9+α</sub> thin films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p. 5423, 1999.
- [16] B. Chapman, "Glow Discharge Process", Wiley Inter Science, New York, 1980.
- [17] "Handbook of Chemistry and Physics", edited by David R. Lide, CRC Press, New York, 1998-1999.