

## OES 를 이용한 SBT 박막의 식각 특성 연구

### The Study of Etching Characteristic in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Film by Optical Emission Spectroscopy

신성욱, 김창일, 장의구

(Sung-Uk Shin, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang)

#### Abstract

In this paper, since the research on the etching of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) thin film was few (specially  $\text{Cl}_2$ -base), we had studied the surface reaction of SBT thin films. We have used the OES (optical emission spectroscopy) in high density plasma etching as a function of RF power, dc bias voltage, and  $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{Ar})$  gas mixing ratio. It had been found that the etch rate of SBT thin films appeared to be more affected by the physical sputtering between Ar ions and surface of the SBT compared to the chemical reaction. The change of Cl radical density that was measured by the OES as a function of gas combination showed the change of the etch rate of SBT thin films. Therefore, the chemical reactions between Cl radical in plasma and components of the SBT enhanced to increase the etch rates of SBT thin films. These results were confirmed by XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) analysis.

**Key Words** : OES, SBT, etching,  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ , mechanism

#### 1. 서론

최근, 반도체 생산의 가장 중요한 공정인 플라즈마 식각 장치의 반응로 내의 플라즈마 특성을 분석하기 위하여 광학적인 방법이 매우 광범위하게 이용되고 있다. 특히, OES (optical emission spectroscopy)는 Langmuir 탐침이 반응로 내의 플라즈마와 직접 접촉을 하는 것과는 달리 플라즈마에 직접적인 영향을 주지 않으면서 특성을 관찰할 수 있어 고밀도 플라즈마의 식각 특성 관찰에 유용하게 이용된다. 그 원리는 다음과 같다. 식각 공정중 반응로 내의 플라즈마에 존재하는 전자와 중성 원자가

충돌에 의해서 중성원자의 전자가 더높은 에너지 준위로 천이하게된다. 천이한 전자가 평형을 이루기 위해서 낮은 에너지 준위로 천이하면서 방출된 빛을 분석하여 특정 중성 원자가 내는 파장을 검출한다. 즉, 성분 조사가 가능하다[1-2]. 그 외에도 OES는 임의의 첨가 가스를 소량 플라즈마에 첨부하여 이때 나오는 빛의 크기를 기준으로 플라즈마 반응로 내의 임의의 반응 원자로 부터 나오는 빛의 크기와 비교하여 반응 원자의 상대적 밀도를 측정하는 actinometry 방법이 있으며, 또한 반도체 식각공정에서는 종말점 (endpoint)을 설정하는데 이용하기도 한다[3]. 기타 광학적 방법에는 LIF (laser induced fluorescence) 즉, 외부에서 레이저빔을 인가하여 특정 부분의 플라즈마나 입자에 레이저의 에너지를 전달하여 이때 발생하는 빛의 변화를 이용하여 플라즈마의 온도 등을 측정하는 방법이 있다.

중앙대학교 전자전기공학부

(서울특별시 동작구 흑석동 221)

FAX: 02-812-9651, E-mail: cikim@cau.ac.kr

2001년 1월 15일 접수, 2001년 2월 19일 1차심사완료

2001년 3월 6일 2차심사완료

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시료는 비저항 0.85-1.15 Ω·cm의 (100) 붕소를 도핑한 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 실리콘 웨이퍼 위에 저압 화학기상증착 (low pressure chemical vapor deposition: LPCVD) 방법에 의해 SiH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> 분위기에서 420℃, 240 mTorr 조건으로 6000 Å의 산화막 (SiO<sub>2</sub>)층을 성장하였다. 기판위의 하부전극을 형성하기 전에 전극과 산화막 층의 접착력을 강화하기 위하여 300 Å의 Ti 층이 증착되었다. Ti 층위에 1000-1500 Å의 Pt 박막이 스퍼터링 방법으로 증착된 뒤, metal organic decomposition (MOD) 방법에 의해 2000 Å의 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT) 박막이 증착되었다. SBT 박막은 전구체 (precursor)로써 Strontium 2-ethylhexanoate, Bismuth 2-ethylhexanoate, tantalum ethoxide를 사용하였고, 용매로써 xylene을 사용하였다. Sr : Bi : Ta의 mole 비율이 0.8 : 2.4 : 2.0 인 혼합용액을 Pt 박막 위에 스퍼터 코팅 한 후, 핫 플레이트 위에서 400℃에서 10분 동안 prebaking 하였다. 그 후 800℃의 O<sub>2</sub> 분위기에서 10분 동안 열처리하였다. 이와 같이 준비된 시료는 SBT/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조를 갖는다.

SBT 식각을 위한 식각 장비로는 평판형 유도 결합 플라즈마 식각 장비 (ICP: inductively coupled plasma)를 이용하여 공정변수에 따른 식각 특성을 관찰하였다. 식각 장비의 반응로는 양극 산화된 Al 재질이고 별개의 13.56 MHz의 RF 전력을 유도코일 전력과 DC 바이어스 전력으로 각각 사용하였다. 공냉되는 3.5회 감긴 나선형의 구리 코일을 안테나로 사용하였고, 코일과 반응로를 분리시키는 석영창과 기관과의 거리는 100 mm 였다. 기관의 온도는 chiller를 이용하여 일정하게 유지하였으며, 반응로 측면에 석영창을 마련하여 플라즈마 진단에 이용하였다. 식각 가스로는 Cl<sub>2</sub>, Ar을 사용하였고, Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 플라즈마의 가스 혼합비에 따라 실험하였으며, RF 전력, DC 바이어스 전압 및 반응로 압력은 600 W, -200 V, 15 mTorr로 각각 고정되었다.

식각 공정중 Cl 라디칼의 세기와 반응로 내의 식각 부산물을 검출하기 위하여 OES를 이용하였다. 또한 OES를 이용하여 얻은 결과를 검증하기 위하여 식각 후 시료표면의 화학반응을 알기 위하여 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 Sr, Bi, Ta에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼을 분석하였다.

그림 1은 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>)의 가스 혼합비에 따른 SBT 박막의 식각률과 OES를 사용하여 얻어진 Cl<sub>2</sub>

## 3. 결과 및 토의

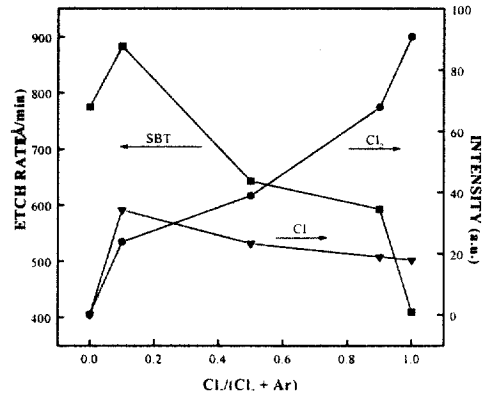


그림 1. SBT 박막의 식각률과 Cl<sub>2</sub> (2579 Å), Cl (4526 Å)의 OES 스펙트럼 세기.

Fig. 1. The etch rate of SBT thin films and the emission intensities for Cl and Cl<sub>2</sub>

(2579 Å), Cl (4526 Å)의 스펙트럼 세기를 나타낸다. RF 전력, DC 바이어스, 가스 유량, 반응로 압력, 및 기판온도는 각각 600W, -200V, 30sccm, 15mTorr, 및 25℃로 고정시켜 놓았다. 그림 1에서 SBT 박막의 식각률은 0.1의 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비에서 890 Å/min으로 최대치를 나타내며, 전체적으로는 Ar의 분압이 감소함에 따라 식각률도 급격히 감소함을 나타내고 있다. 이 결과에서 Cl<sub>2</sub> 가스 첨가에 따른 화학적인 조력이 예상되고, SBT 내의 금속원자와 염소가 화학 반응을 통해 SBT 박막의 식각률을 증가시킬 것으로 예상할 수 있다. 그러나, SBT 내의 금속원소인 Sr, Bi, Ta의 할로겐 화합물의 증기압은 매우 낮아 Cl-M (M=Sr, Bi, Ta) 화합물은 비휘발성이며, Ar 이온의 스퍼터링 효과가 감소함에 따라서, 즉 Cl<sub>2</sub>의 분압이 0.1 이상으로 증가함에 따라 식각률이 현저히 떨어지고 있음을 알 수 있다. 반응로 내에서 Cl<sub>2</sub> 가스는 Cl, Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup> 등으로 해리되거나 이온화되는데, 그 대부분이 전력이나 가스 혼합비 등에 의해 크게 좌우된다. 그림 1은 OES를 사용하여 actinometry 방법으로 Cl<sub>2</sub>의 해리율을 구한 것으로, Cl<sub>2</sub>의 분압이 0.1까지 증가 할수록 Cl 라디칼의 세기가 급격히 증가하며, 0.1에서 최대값을 가진다. 그러나 Cl<sub>2</sub>의 분압이 그 이상 증가하면 Cl 라디칼은 서서히 감소한다. 이는 Cl<sub>2</sub>의 분압이 증가함에 따라 높은 에너지를 가진 Ar 이온의 충돌에 의해서 플라즈마 내에서 염소분자들의 결합이 효과적으로 끊어지고 결과로써 Cl 라디칼이 많이 생성되기 때문이다. 그러나 Cl<sub>2</sub>의 분압이 0.1 이상 증가한다면 염소분자

를 해리할 수 있는 Ar 이온이 감소하게 되어 Cl 라디칼이 서서히 감소한다. 따라서 OES를 이용하여 Cl 라디칼의 분압과 식각속도는 매우 밀접한 관계가 있는 것을 예상할수 있다[4-6].

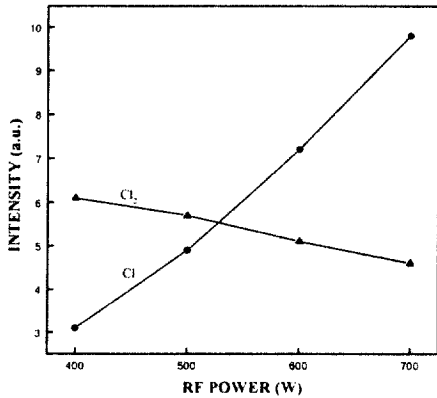


그림 2. SBT 박막의 식각 전 RF 전력에 따른 Cl<sub>2</sub>, Cl의 OES 스펙트럼 세기.

Fig. 2. The emission intensities of Cl<sub>2</sub> and Cl as a function of RF power before etching of SBT thin film.

Cl 라디칼의 영향을 좀더 살펴보기 위해서 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비율 0.1로 고정하고, RF 전력을 변화시키며 실험했다. 그림 2는 SBT 박막의 식각 전 RF 전력에 따른 Cl<sub>2</sub>, Cl의 스펙트럼 세기를 나타낸다. 가스 혼합비, DC 바이어스, 가스 유량, 반응로 압력, 기판온도는 각각 0.1, -200 V, 30 sccm, 15 mTorr, 25 °C로 고정시켜 놓았다. 그림 2에서 RF 전력이 증가할수록 Cl 라디칼의 밀도가 비례적으로 증가하고, Cl<sub>2</sub>의 밀도는 전체적으로 RF 전력이 증가함에 따라 서서히 감소함을 나타내고 있다.

그림 3은 SBT 박막의 식각 후 RF 전력에 따른 Cl<sub>2</sub>, Cl의 스펙트럼 세기를 나타낸다. 가스 혼합비, DC 바이어스, 가스 유량, 반응로 압력, 기판온도는 각각 0.1, -200 V, 30 sccm, 15 mTorr, 25 °C로 고정시켜 놓았다. 그림 3에서 RF 전력이 증가할수록 Cl<sub>2</sub>의 밀도는 그림 2와 같이 감소하지만, Cl의 밀도는 그림 2와는 반대로 RF 전력이 증가할수록 감소하고 있다. 이는 Cl<sub>2</sub>가 반응로 내에서 해리되어 생성된 Cl 라디칼들이 SBT 박막의 식각에 이용되었다고 예상된다. 즉, Cl 라디칼들은 SBT 내의 금속원자와 화학 반응을 통해 감소된다.

그림 4는 SBT 박막의 식각공정중 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>)의

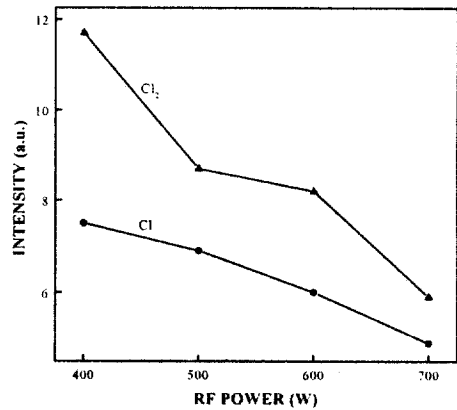


그림 3. SBT 박막의 식각 후 RF 전력에 따른 Cl<sub>2</sub>, Cl의 스펙트럼 세기.

Fig. 3. The emission intensities of Cl<sub>2</sub> and Cl as a function of RF power after etching of SBT thin film.

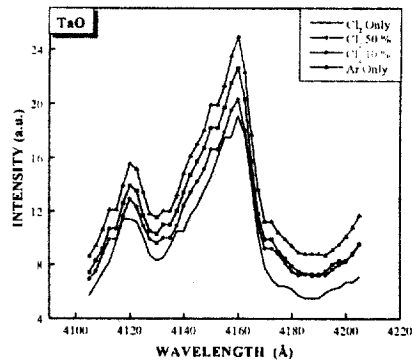


그림 4(a). 가스 혼합비에 따른 TaO (4155 Å)의 OES 스펙트럼.

Fig. 4(a). The optical emission spectra of TaO as a function of Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.

가스 혼합비에 따른 식각부산물들의 OES 스펙트럼을 나타낸다. RF 전력, DC 바이어스, 가스 유량, 반응로 압력, 기판온도는 각각 600 W, -200 V, 30 sccm, 15 mTorr, 25 °C로 고정시켜 놓았다. 그림 4(a)는 가스 혼합비에 따른 TaO (4155 Å)의 스펙트럼을 나타낸다. TaO의 스펙트럼은 3747 Å과 4155 Å에서 나타났으나, TaCl의 스펙트럼은 발견할 수 없었다. 그림 4(a)에서 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비가 증가할수록 TaO의 세기는 감소한다. 이는 Ta

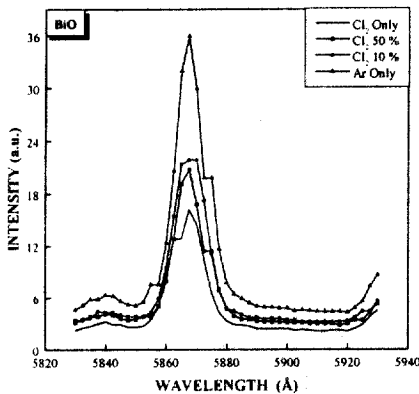


그림 4(b). 가스 혼합비에 따른 BiO (5870 Å)의 OES 스펙트럼.

Fig. 4(b). The optical emission spectra of BiO as a function of Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.

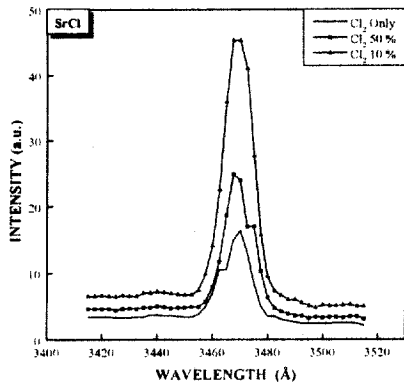


그림 4(c). 가스 혼합비에 따른 SrCl (3465 Å)의 OES 스펙트럼.

Fig. 4(c). The optical emission spectra of SrCl as a function of Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.

가 Cl 라디칼과의 화학적 반응에 의해서 제거되는 것이 아니라 높은 에너지를 가진 Ar 이온들의 충돌에 의해서 제거되기 때문이다. 그림 4(b)는 가스 혼합비에 따른 BiO (5870 Å)의 스펙트럼을 나타낸다. BiCl의 스펙트럼은 TaCl과 같이 발견할 수 없었다.

그림 4(b)에서도 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비가 증가할수록 BiO의 세기는 감소한다. 이는 Bi가 높은 에너지를 가진 Ar 이온들의 충돌에 의해서 제거되기 때문이다. 그림 4(c)는 SrCl (3465 Å)의 스펙트럼을 나타낸다. SrCl의 세기는 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비

가 0.1에서 최대치를 나타낸다. 이는 Sr-O 결합이 Ar 이온 충격에 의해 효과적으로 깨어지고, 깨어진 Sr에 Cl 라디칼이 결합하였기 때문이다. 이러한 결과들로부터 Sr과 결합한 Cl 라디칼들이 SrCl의 식각 반응물을 생성한다는 사실을 OES를 통하여 검출이 가능하다는 것을 알 수 있다.

그림 4에서 나타난 OES 스펙트럼 분석 결과를 검증하기 위하여 SBT 식각에서, Cl 라디칼과 SBT 박막을 구성하는 성분들과의 화학적 반응을 식각 후 SBT 표면의 XPS 국부 대역 스펙트럼을 분석하였다[7].

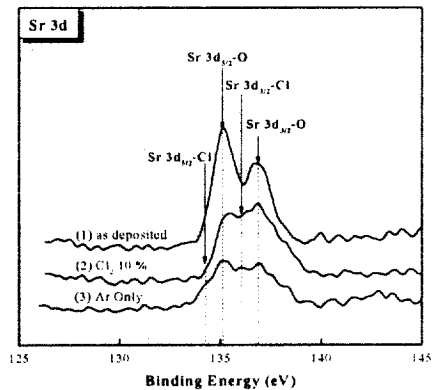


그림 5(a). Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Sr 3d의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5(a). The Sr 3d XPS narrow scan spectra of SBT surface etched under Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.

그림 5는 식각되어진 SBT 박막 표면의 XPS 국부 대역 스펙트럼을 보여준다. 그림 5(a)는 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Sr 3d의 XPS 국부 대역 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5(a)에서 Sr-O 결합은 Ar 이온의 충돌에 의해서 깨어지고, 깨어진 Sr 원자는 Cl 라디칼과 화학적 반응을 하여 제거되기 때문에 SrO의 세기는 감소한다. 그림 5(b)는 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Bi 4f의 XPS 국부 대역 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5(b)에서 Bi-Cl 결합과 Bi의 스펙트럼은 발견할 수가 없었으며, Bi-O 결합의 스펙트럼은 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비가 증가할수록 감소하였다. 이는 Bi-O 결합이 Cl 라디칼과의 화학적으로 반응하지 않고, 대부분 Ar 이온의 물리적인 충격에 의해서 제거되는 것을 보여준다.

그림 5(c)는 Cl<sub>2</sub>/(Ar+Cl<sub>2</sub>) 가스 혼합비에 따라 식각

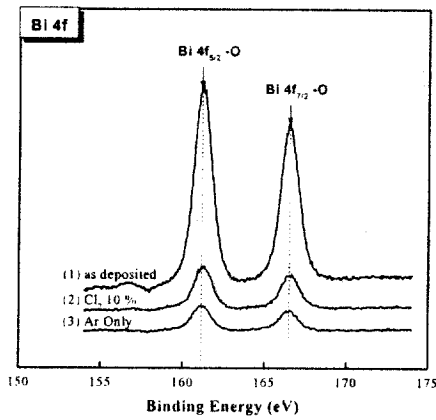


그림 5(b).  $Cl_2/(Ar+Cl_2)$  가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Bi 4f의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5(b). The Bi 4f XPS narrow scan spectra of SBT surface etched under  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$  gas mixing ratio.

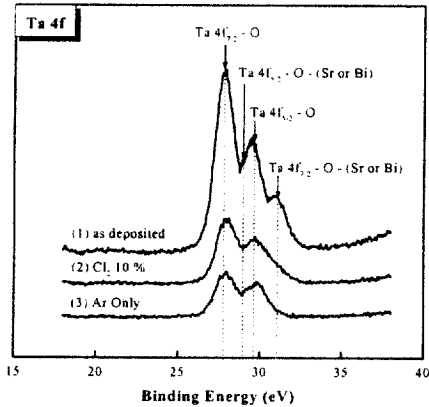


그림 5(c).  $Cl_2/(Ar+Cl_2)$  가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Ta 4f의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5(c). The Ta 4f XPS narrow scan spectra of SBT surface etched under  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$  gas mixing ratio.

된 SBT 표면의 Ta 4f의 XPS 국부 대역 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5(c)에서 Ta  $4f_{7/2}$ -O와 Ta  $4f_{5/2}$ -O의 결합이 나타나고 있으며, Ta-Cl 결합의 스펙트럼은 찾을 수가 없었다.

이상의 결과들로부터 SBT 박막의 식각 과정은 다음과 같이 예상된다. SBT 박막은 높은 에너지를 가진 Ar 이온 충격에 산소와의 결합이 깨어지고, 적

량의 염소가스의 첨가에 의해 Sr-Cl의 결합을 형성하여 제거된다.

#### 4. 결론

$Cl_2/(Ar+Cl_2)$  플라즈마를 이용하여 SBT 박막을 식각하였으며, 0.1의  $Cl_2/(Ar+Cl_2)$  가스 혼합비에서 890 Å/min의 식각률을 얻을 수 있었다. OES를 사용하여, 식각 가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 라디칼의 변화를 측정하였으며, OES 스펙트럼 분석을 통하여 SrCl의 화학결합을 확인하였다. 이들 결과들로부터 SBT의 식각속도가 0.1의  $Cl_2/(Ar+Cl_2)$  가스 혼합비에서 갖는 이유를 설명할 수 있었으며, 이를 검증하기 위해서 XPS 분석을 실시하였다. 결과적으로 OES를 이용하여 10%  $Cl_2$  가스 첨가를 통해 SBT 박막의 식각 특성을 향상시킬 수 있는 이유를 설명할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학재단의 1999년도 국산연구기기 활용 지원 사업에 의해 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, 1971.
- [2] I.P. Herman, "Optical Diagnostics for Thin Film Processing", Academic Press, p.157, 1996.
- [3] P. J. Bengtson, "Glow discharge Optical Emission Spectrometry", John Wiley & Sons, p.20, 1997.
- [4] 김동표, 이원재, 유병곤, 김창일, "고밀도 플라즈마를 이용한 SBT 박막식각 특성", 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, Vol 1, No. 2, pp.938-941, 2000.
- [5] 안태현, 서용진, 김창일, 장의구, "고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구", 한국전기전자재료학회논문지, 제13권, 제3호, pp.188-192, 2000.
- [6] 서정우, 이원재, 유병곤, 장의구, 김창일, "Ar/ $CHF_3$  플라즈마를 이용한 SBT 박막 식각에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, pp.41-43, 1999.
- [7] J. Chastain, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer, pp.104-105, 1992.