

## 고밀도 플라즈마에 의한 BST 박막의 damage에 관한 연구

### Damages of etched BST films by high density plasmas

최성기\*, 김창일\*, 장의구\*, 서용진\*\*, 이우선\*\*\*

(Sung-Ki Choi\*, Chang-Il Kim\*, Eui-Goo Chang\*, Yong-Jin Seo\*\*, Woo-Sun Lee\*\*\*)

#### Abstract

High dielectric (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films were etched in an inductively coupled plasma (ICP) as a function of Cl<sub>2</sub>/Ar gas mixing ratio. Under Cl<sub>2</sub>(20)/Ar(80), the maximum etch rate of the BST films was 400Å/min and selectivities of BST to Pt and PR were obtained 0.4 and 0.2, respectively. We investigated the etched surface of BST by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and x-ray diffraction (XRD). From the result of XPS analysis, we found that residues of Ba-Cl and Ti-Cl bonds remained on the surface of the etched BST for high boiling point. The surface roughness decreased as Cl<sub>2</sub> increases in Cl<sub>2</sub>/Ar plasma because of non-volatile etching products. This changed the nature of the crystallinity of BST. From the result of XRD analysis, the crystallinity of etched BST film maintained as similar to as-deposited BST under Ar only and Cl<sub>2</sub>(20)/Ar(80). However, (100) orientation intensity of etched BST film abruptly decreased at Cl<sub>2</sub> only plasma. It was caused that Cl compounds were redeposited on the etched BST surface and damaged to crystallinity of BST film during the etch process.

**Key Words(중요용어)** : BST, Etching, Ar/Cl<sub>2</sub>, ICP, XPS, XRD

#### 1. 서 론

BST 박막은 ULSI DRAM의 storage capacitor를 위한 대체 유전체로서 각광을 받고 있다. 이 BST 박막은 높은 유전율을 가지며, 낮은 누설전류의 특징을 나타낸다. 그리고 피로 현상과 노화 현상이 없는 우수한 특성을 가지고 있다.<sup>[1][2]</sup> 현재까지 이 박막에 대한 성장방법에 대한 연구는 활발히 진행되었으나, patterning에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.<sup>[3][4]</sup> Gbit급 DRAM을 실현하기 위해서는 높은 선택비와 비등방성 패터닝이 가능한 플라즈마를 이용한 식각 공정은 필수적이다. 그러나 이러한 플

라즈마 식각공정에는 부수적으로 결함이 존재하여 소자의 특성에 영향을 준다. 플라즈마에 의한 결함은 residue에 의한 오염, 플라즈마에 의한 입자의 침투와 전류의 대전에 의한 결함 등으로 크게 나눌 수 있다.<sup>[5]</sup> 이들 중에서 플라즈마를 이용한 Si의 식각에서 표면의 residue에 의한 Si의 Schottkey 장벽의 상승과 플라즈마에 노출된 SiO<sub>2</sub> 박막의 roughness변화로 특성이 감소되는 현상을 여러 논문에서 볼 수 있다.<sup>[6][7]</sup> 따라서, 플라즈마에 의한 BST 박막의 플라즈마 식각시에 나타나는 표면 residue와 roughness에 대한 영향을 연구하였다.

본 논문에서는 ICP를 이용하여 Cl<sub>2</sub>/Ar의 혼합비를 변화시키면서 BST 박막을 식각하였다. 식각된 표면의 화학적 결함을 분석하기 위해서 XPS를 이용하였다. 식각후의 표면의 결함을 분석하기 위해서 AFM을 사용하여 표면의 roughness를 관찰하고, XRD를 이용하여 결정성의 변화를 분석하였다.

\* : 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221 Fax: 02-812-9651  
E-mail : cikim@cau.ac.kr)  
\*\* : 대불대학교 정보공학부  
\*\*\* : 조선대학교 전기제어계측공학부

## 2. 실험방법

BST 박막은 ICP를 이용하여  $Cl_2/Ar$ 의 플라즈마로 가스 혼합비를 변화시키면서 식각하였다. rf power, dc-bias 전압, 기판 온도와 반응로의 압력은 각각 600 W, -250 V, 25 °C, 10 mTorr로 고정하였다. 식각후의 BST 표면의 화학적 조성을 분석하기 위하여 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS를 이용하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Al K $\alpha$  (1486.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy ( $E_p$ )를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은  $E_p=20$  eV(혹은 40 eV)로 수행하였다. 식각된 시료의 morphology는 AFM(PSI, Autoprobe CP)을 이용하여 관찰하였고, 결정성의 변화는 XRD (Rigaku, RTP 300 RC)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

BST 박막은 ICP 식각 장비를 이용하여  $Cl_2/Ar$ 의 가스 혼합비를 변화하여 식각하였다. 그림 1은  $Cl_2/Ar$ 의 가스 혼합비의 변화에 따른 BST 박막과 PR의 식각률과 PR과 Pt에 대한 선택비를 나타낸 것이다. 이때 rf power/dc-bias 전압은 600 W/-250 V, 반응로의 압력은 10 mTorr, 온도는 25 °C로 고정하였다.  $Cl_2$ 의 혼합비가 20%까지 높아짐에 따라 BST 박막의 식각률은 높아지나 20%를 초과하게 되면 반대로 그 식각률은 낮아지게 된다. 이것은 BST 박막의 식각은 Cl 이온에 의한 화학적 반응보다는 Ar 이온에 의한 물리적 식각에 더욱 의존하는 것으로 판단된다. 반대로, PR은 화학적 식각에 의존하므로  $Cl_2$ 의 혼합비가 증가할수록 식각률이 증가하고 BST와의 선택비도 감소하게 된다.  $Cl_2/Ar$  가스 혼합비가 20/80인 조건에서 BST 박막의 식각률은 400 Å로 가장 높았으며, Pt와 PR에 대한 선택비는 각각 0.4와 0.2를 나타내었다.

BST 박막의 식각에 있어서  $Cl_2$ 의 화학적 반응을 조사하기 위하여, XPS를 이용한 분석이 수행되었다. 그림 2는  $Cl_2/Ar$ 의 가스 혼합비의 변화에 따른 식각된 BST 박막의 표면의 (a) Ba 3d, (b) Sr 3d, (c) Ti 2p 및 (d) Cl 2p 피크의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. 그림 2(a)는 Ba-O와 Ba-Cl로 분리된 Ba 2d 스펙트럼을 보여준다. (1)과 (2)의 peak에서

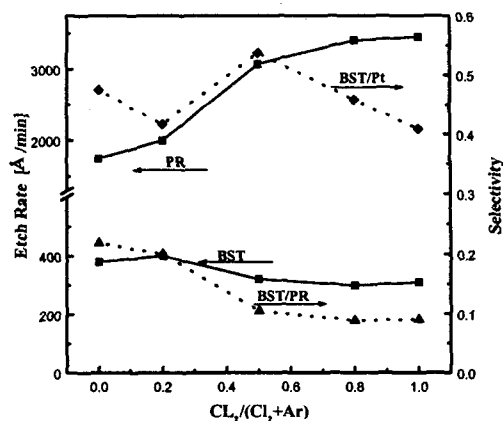


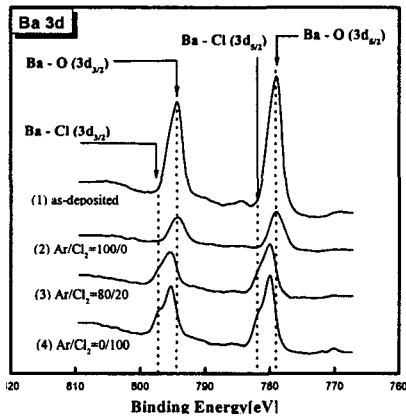
그림 1  $Cl_2/Ar$ 의 가스 혼합비에 따른 BST 박막의 식각률 및 선택비

Ba-O( $3d_{3/2}$ )와 Ba-O( $3d_{5/2}$ )의 peak을 794.3 eV와 778.9 eV에서 나타낸다.  $Cl_2$ 의 가스 혼합비가 증가함에 따라 Ba-Cl( $3d_{3/2}$ )와 Ba-Cl( $3d_{5/2}$ )의 peak이 797.2 eV와 781.6 eV에서 각각 보여진다. 그림에서 나타난 바와 같이 식각시에  $Cl_2$ 의 가스 혼합비가 증가함에 따라 Ba 3d의 peak이 증가한다. 이것은 생성된 Ba-Cl의 결합물이 비휘발성의 특성으로 표면에 잔류하기 때문이다.

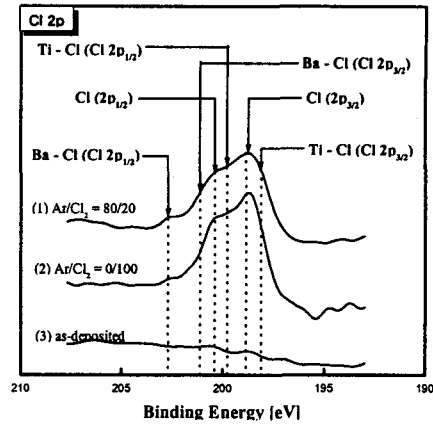
그림 2(b)는  $Cl_2/Ar$ 의 가스 혼합비에 따른 Sr 3d peak의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. Sr-O( $3d_{3/2}$ )와 Sr-O( $3d_{5/2}$ )의 결합 peak은 135.2 eV와 136.9 eV에서 나타낸다. Sr과 Cl의 화학적인 결합으로 인한 peak의 binding energy의 이동은 거의 나타나지 않았다. 이것으로 볼 때, Sr은 Cl radical과 거의 반응하지 않고 Ar 이온의 충격에 의하여 식각됨을 알 수 있다.

식각된 BST 박막의  $Cl_2/Ar$ 의 가스 혼합비에 따른 Ti 2p peak의 narrow scan 스펙트럼을 그림 2(c)에 나타내었다. Ti 2p peak은  $Cl_2$ 의 가스가 첨가 됨에 따라 0.6 eV 상승하고  $Cl_2$ 의 가스 혼합비가 증가함에 따라 peak의 세기도 증가한다. 이것은 BST 박막의 표면에서 Ti는 Cl radical과 효과적으로 화학적인 결합을 하고 식각됨을 알 수 있다. 그러나 식각후 표면에는 Ti-Cl의 결합물이 존재함을 확인할 수 있다.

그림 2(d)는 식각된 BST 박막 표면의 Cl 2p peak의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것으로 Cl ( $2p_{3/2}$ )과 Cl ( $2p_{1/2}$ )의 두가지 peak으로 나눌 수 있다.

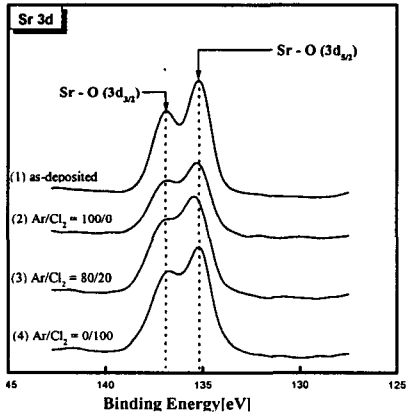


(a) Ba 3d

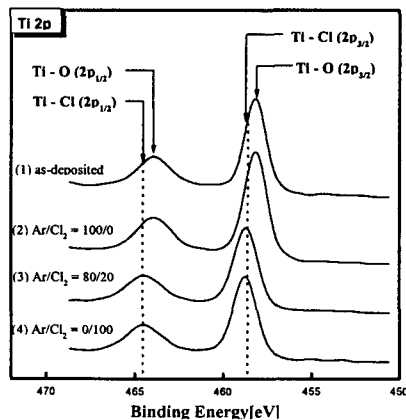


(d) Cl 2p

그림 2 Cl<sub>2</sub>/Ar의 가스 혼합비에 따른 식각된 BST 박막 표면의 XPS narrow scan



(b) Sr 3d



(c) Ti 2p

스펙트럼 (1)과 (2)에서 보여준 바와 같이 식각된 BST 박막의 표면에는 2가지 화학적 결합물이 존재하고 이것은 Ba-Cl과 Ti-Cl의 결합 형태로 각각 202.5 eV와 199.85 eV의 binding energy에서 그 peak이 나타난다.

그림 3은 Cl<sub>2</sub>/Ar의 가스 혼합비의 변화에 따른 BST 박막 표면의 AFM 이미지를 보여준다. 그림 4(a)는 식각전 BST 박막의 표면으로 많은 grain이 관찰되며, rms (root mean square) roughness는 8.6 nm이다. Cl<sub>2</sub>/Ar의 가스 혼합비가 증가함에 따라 식각된 BST 박막 표면의 rms roughness는 3.6 nm에서 2.8 nm로 감소하였다(그림 4(b)~(d)). Ar 플라즈마를 이용한 식각에서는, Ar 이온의 충격으로 식각된 부산물이 박막의 표면에 재증착하여 가장 큰 rms roughness를 나타내었다. Cl<sub>2</sub>의 혼합비가 증가함에 따라, 앞의 XPS의 분석에서 보여준 결과와 같이 Ba-Cl과 Ti-Cl의 결합을 가진 residue가 grain의 사이에 재증착되어 식각된 BST 박막 표면의 rms roughness는 감소하였다.

BST 박막의 식각 결합을 분석하기 위하여 XRD를 이용하여 결정의 형태를 관찰하였다. 비교를 위하여 식각전의 BST 박막 또한 결정성을 분석하였다. 그림 4는 Cl<sub>2</sub>/Ar의 가스 혼합비의 증가에 따른 BST 박막 표면의 XRD 2θ pattern을 나타낸다. 식각전의 BST 박막에서는 (100) peak이 강하게 나타남을 그림에서 관찰할 수 있다. Ar 플라즈마와 Cl<sub>2</sub>(20)/Ar(80)의 가스 혼합비에서 BST 박막을 식각

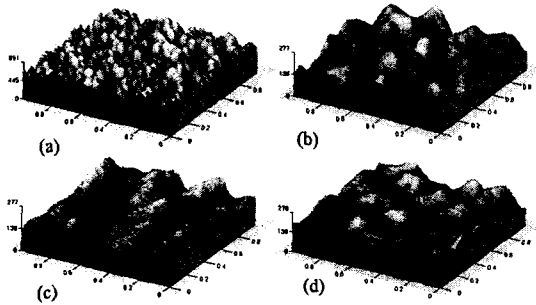


그림 3 Cl<sub>2</sub>/Ar의 가스 혼합비에 따른 식각된 BST 박막의 AFM 이미지 (a) As-Deposited, (b) Cl<sub>2</sub>/Ar = 0/100, (c) Cl<sub>2</sub>/Ar=20/80, (D) Cl<sub>2</sub>/Ar = 100/0

한 경우는 (100) peak이 다소 감소하나, 전체적인 peak의 분포는 변하지 않음을 관찰할 수 있다. 그러나 Cl<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하여 식각하였을 경우, BST 박막 표면의 (100) peak는 현저히 감소하였고 BST (110) peak는 증가하여 원래의 결정성은 없어지고 비정질의 BST 박막으로 변하였다. 이것은 식각시 BST 박막과 Cl이 결합한 비휘발성의 BaCl<sub>x</sub>과 TiCl<sub>x</sub>의 화합물이 형성하여 표면에 재증착됨으로서, BST 박막 표면의 결정성을 바꾸기 때문이다.

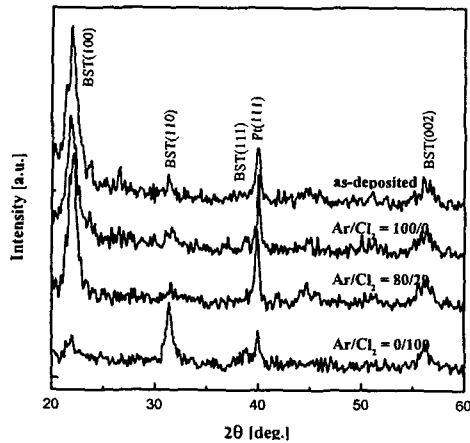


그림 4 Cl<sub>2</sub>/Ar의 가스 혼합비에 따른 식각된 BST 박막의 XRD 스펙트럼

#### 4. 결 론

Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 이용한 BST 박막의 최대 식각률은 400 A/min이었고, Pt와 PR에 관한 선택비는 0.4와 0.2이었다. Cl<sub>2</sub>의 혼합비가 증가함에 따라 BST 박막의 표면에 식각 부산물이 증착하여 박막의 결정성이 변화하였다. XPS의 분석을 통하여 Ba-Cl과 Ti-Cl의 결합으로 생성된 부산물이 높은 비등점으로 표면에 남아있음을 확인하였다. AFM에 의하여 나타난바와 같이 Cl<sub>2</sub>/Ar의 가스혼합비가 증가함에 따라 표면의 rms roughness는 감소하였다. 또한 Cl<sub>2</sub>를 이용하여 식각하였을 경우, (100) 방향의 peak이 현저히 감소하여 결정성을 변하는 것을 XRD를 통하여 관찰하였다. 이것은 식각중에 Cl의 화합물이 식각된 BST 박막 표면에 재증착되어 박막의 결정성에 결합을 발생시키는 것으로 확인되었다.

#### 참고 문헌

- [1]. K. One, T. Horikawa, T. Shibano, N. Mikami, T. Kuroiwa, and T. Kawahara, IEDM 98, 803 (1998).
- [2]. S. Ezhilvalavan and T. Y. Tseng, Mater. Chem. Phys. 65, 227 (2000).
- [3]. K. R. Milkove, Integrated Ferroelectrics, 21, 53 (1998).
- [4]. S. B. Kim, Y. H. Lee, T. H. Kim, E. G. Chang, G. Y. Yeom, and C. I. Kim, J. Vac. Sci. Tech. A 18, 1381 (2000).
- [5]. S. J. Fonash, IBM J. Res. Develop. 43, 103 (1999).
- [6]. S. J. Fonash, S. Ashok, and R. Singh, Appl. Phys. Lett. 39, 423 (1981).
- [7]. S. W. Pang, D. D. Rathman, D. J. Silversmith, R.W. Mountain, and P. D. DeGraff, J. Appl. Phys. 54, 3272 (1983).
- [8]. *Hand Book of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by J. Chastain (Perkin Elmer, Eden Prairie, 1992), p. 72.