

Ar/Cl₂ 식각 후 SBT 박막의 표면에 관한 연구

The Study on the surface of SBT Thin Film after Etching in Ar/Cl₂ Plasma

김동표*, 김창일*, 이원재**, 유병곤**, 김태형***, 장의구*

(Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim*, Won-Jae Lee, Byung-Gon Yu, Tae-Hyung Kim, Eui-Goo Chang)

Abstract

In this study, SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) thin films were etched at different Cl₂ gas mixing ratio in Cl₂/Ar. The maximum etch rate of SBT was 883 Å/min in Cl₂(20%)/Ar(80%). The result indicates that physical sputtering of charged particles is dominant to chemical reaction in etching SBT thin films. To evaluate the changes of morphology and crystallinity on the near surface of etched SBT, atomic force microscopy (AFM) and x-ray diffraction (XRD) were used. The rms values of etched samples in Ar only or Cl₂ only plasma were higher than that of as-deposited, Cl₂/Ar plasma. The SBT (105) crystallinity of the etched samples decreased in Ar only or Cl₂ only plasma, but maintain constant in Cl₂/Ar plasma. This can be illustrated by a decrease of Bi content or nonvolatile etching products (Sr-Cl and Ta-Cl), resulting in the changes of stoichiometry on the etched surface of the SBT thin films. The decrease of Bi content and nonvolatile etch products were revealed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS).

Key Words: SBT, Cl₂/Ar plasma, AFM, XRD, XPS, SIMS,

1. 서론

최근에 많은 양의 정보를 저장 할 수 있는 고속, 저전력, 대용량의 메모리에 대한 수요가 증가함에 따라서 스위칭 속도가 빠르고, 전원 없이도 정보를 저장 할 수 있고, 쓰기 횟수의 제한이 없고, 고밀도의 집적이 가능하며, 저전력의 특성을 가지는 비휘발성 강유전체 기억소자 (non-volatile ferroelectric random access memory : FRAM)의 개발이 활발하게 진행되어 왔다. 비휘발성 강유전체 메모리의 고 집적화를 실현하기 위하여 서는 서브마이크론 이하

의 사진공정과 건식식각 공정을 이용한 미세한 패턴의 형성이 필요하다. 그러나, 패턴의 feature 크기가 서브마이크론 이하로 감소함에 따라서 device의 성능은 플라즈마 공정 중에서 발생하는 물리적 손상이나 비휘발성 식각 부산물과 같은 불순물의 오염에 의한 영향을 많이 받게 되었다. FRAM의 제작 공정 중 플라즈마에 의한 손상은 식각 부산물에 의한 불순물의 오염, 대전된 물질에 의한 강유전체 결정상의 손상으로 크게 분리 될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 Ar/Cl₂ 플라즈마와 ICP 식각 장비를 이용하여 SBT 박막을 식각한 후 식각된 SBT 박막 표면의 변화를 살펴보았다. 식각 전·후의 SBT 박막의 표면의 변화와 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 atomic force microscopy (AFM)와 x-ray diffraction (XRD) 분석을 하였고, 식각된 시료 표면에서의 화학 반응을 관찰하기 위하여

* 중앙대학교 전기전자공학부
서울시 동작구 흑석동 221 FAX: 02-812-9651
(E-mail : dpkim@ms.cau.ac.kr)
** 한국전자통신연구소
*** 여주대학 전기과

x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 와 secondary ion mass spectrometry (SIMS) 분석을 하였다.

2. 실험방법

SBT 박막은 Cl_2/Ar 플라즈마와 ICP 식각 장비를 이용하여 식각 되었다. 플라즈마의 발생과 dc-self bias를 위하여 13.56 MHz의 rf가 각각 상·하부의 전극에 인가되었다. SBT 박막의 식각은 Cl_2/Ar 의 가스혼합비를 변화시키면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 PR에 대한 선택비를 측정하였다. 다른 식각 공정 변수는 600 W의 rf power, -200 V의 dc-bias 전압, 15 mTorr의 반응로의 압력으로 고정하였다. 식각 속도는 Tencor α -step surface profiler를 이용하여 측정하였다. 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 변화는 접촉 모드의 AutoProbeM5 scanning probe (PSIA)를 이용 관찰하였고, 표면의 거칠기는 $1 \times 1 \mu m^2$ 넓이의 시료에서 256×256 점들을 측정하여 분석하였다. SBT 박막의 결정상의 변화는 Rigaku D/MAX 2000을 이용하였고, 2θ 를 $20-60^\circ$ 까지 변화하면서 XRD 측정을 하였다. 그리고, 식각된 SBT 박막 표면에서의 화학 반응의 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS로 수행하였다. 에너지원으로는 250 W Al K α (1486.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 $E_p=20$ eV로 수행하였다. XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 CAMECA IMS6F SIMS로 질량 분석을 수행하였다. SIMS의 광원으로는 1.11 kV와 10.68~10.92 nA의 Cs^+ 이온이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 식각 속도

그림 1은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 의 가스 혼합비를 변화하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 PR의 식각 선택비를 나타내고 있다. $Cl_2/(Cl_2+Ar)=0.2$ 인 경우에, SBT의 식각 속도는 $880 \text{ \AA}/\text{min}$ 이고, PR의 식각 선택비는 0.28이었다. 그림 1에 나타난 것과 같이 Cl_2 가스양이 100%에서 20%까지, 즉 Ar 가스양이 증가함에 따라 SBT의 식각 속도가 증가하였다. 그리고, Ar 100%에서 즉 Cl_2 가스양이 0% 조건에서는 SBT의 식각 속도가 감소하였다. 따라서, SBT 박막을 식각 하는데 있어서 Ar 이온 충돌과 Cl 라디칼과의 화학 반응에 의하여 식각 된다고 판단된다.

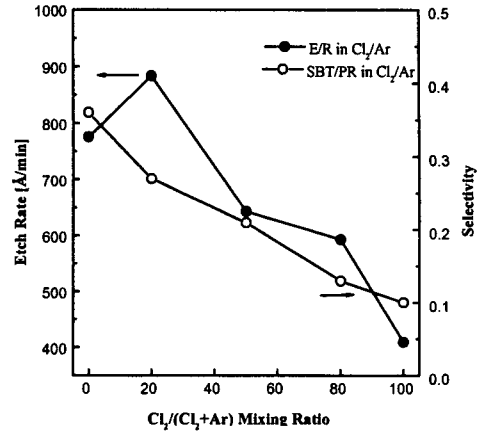


그림 1. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 대한 SBT의 식각 속도 변화와 PR과 대한 식각 선택비의 변화. (RF power 600 W, dc-bias 전압 -200 V, 반응로의 압력 15 mTorr)

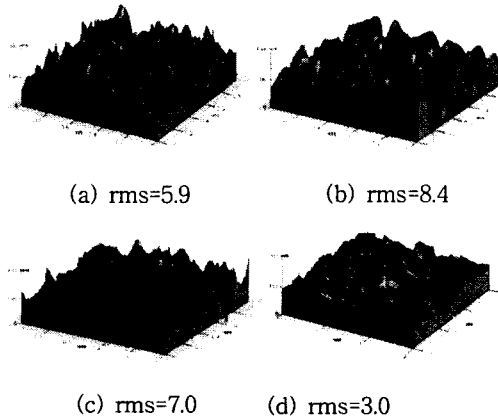


그림 2. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비를 변화시키면서 측정된 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 AFM 3차원 이미지. (a) As-Dep., (b) Ar=100%, (c) Cl=100% (d) $Cl_2/(Ar+Cl_2)=0.2$. (RF power 600 W, dc-bias 전압 -200 V, 반응로의 압력 15 mTorr)

3.2 AFM 분석결과

그림 2는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 의 가스 혼합비를 변화하면서 측정된 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 AFM 3차원 이미지이다. 표면거칠기의 rms 값을 비교하면, 식각 전 시료의 rms 값은 5.9 이었다. Ar이나 Cl_2 플라즈마로 식각 하였을 때 rms 값은 각각 8.4와 7.0 이었고, $Cl_2/(Cl_2+Ar)=0.2$ 플라즈마로 식각 하였

을 때 rms 값은 3.0이었다. 위와 같은 결과는, 대전된 입자의 충돌에 의하거나 비휘발성 식각 부산물이 SBT 박막의 표면에 존재하여 표면거칠기의 rms 값이 증가하였다고 생각된다. 거친 표면은 누설전류를 증가시키거나 정전용량을 변화시킬 수 있다.

3.3 XRD 분석결과

그림 3은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 의 가스 혼합비를 변화하면서 측정한 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 XRD 분석 결과이다. 그림 3(a)에 나타난 것과 같이 Cl_2/Ar 플라즈마로 식각 전 시료에서 SBT (105)와 (110) 다결정 상이 뚜렷이 나타나고 있다. 그러나, Ar 100%나 Cl_2 100% 플라즈마로 식각 한 후 SBT (105) 상의 세기가 감소하였다. Ar 100% 플라즈마로 식각 하였을 때 SBT 결정 내에서 Bi량이 급속히 감소하여 강유전체의 결합이 끊어졌기 때문이라 판단된다, 또는, Cl_2 100%로 식각 하였을 경우 비휘발성 식각 부산물들이 SBT 박막의 표면에 존재하여 SBT 박막 표면의 stoichiometry를 변화 시키기 때문이라 판단된다. 이와 같은 원인에 의하여 SBT 박막 표면에서의 결정성의 변화가 발생하였다고 사료된다.

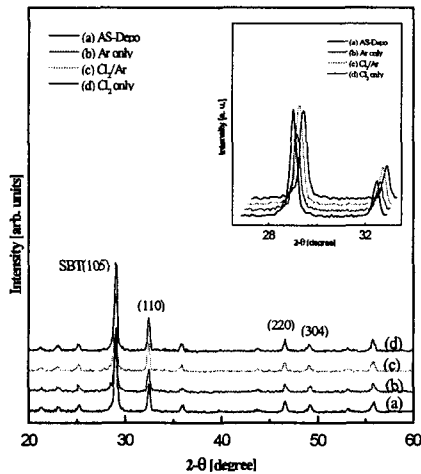


그림 3. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 플라즈마의 가스혼합비 변화시키면서 식각한 SBT 박막 표면의 XRD 분석 결과. (RF power 600 W, dc-bias 전압 -200 V, 반응로의 압력 15 mTorr)

3.3 XPS 분석결과

그림 4는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각한 SBT 박막 표면에서 추출한 wide spectra이다. 그림 4(b)에 나타난 바와 같이 Bi peak 세기가 Ar 100%에서 급속히 감소하였고, Cl_2 가스량이 증가함에 따라 Bi peak의 세기가 증가하고 있다. 이 결과는 Bi_2O_3 가 Ar 스퍼터링에 의하여 효과적으로 제거되기 때문이라 판단된다. 이와 반대로 Sr은 모든 조건에서 거의 변화가 없는데 이는 Sr의 효과적인 제거가 SBT의 식각 속도를 결정하는 요인이라 판단된다. 그림 4(c)에서 Cl peak이 나타나고 있다. 이 결과로부터 Sr-Cl과 같은 식각 부산물이 SBT 박막 표면에 존재함을 알 수 있다.

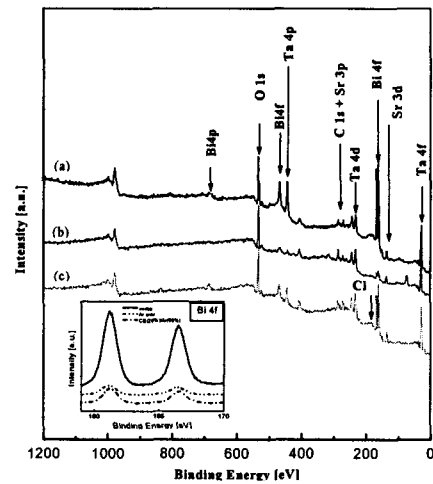


그림 4. $Cl_2/(Ar+Cl_2)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 박막 표면에서 추출한 XPS wide scan 스펙트럼.

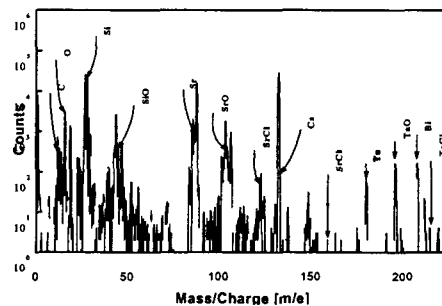


그림 5. $Cl_2/(Ar+Cl_2)=0.2$ 가스 플라즈마로 식각한 SBT 박막표면에서 추출한 SIMS를 이용한 질량 분석 결과.

3.4 질량 분석결과

그림 5는 $Cl_2/(Ar+Cl_2)=0.2$ 가스 플라즈마로 식각한 SBT 박막 표면에서 추출한 질량 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 5에서 모두 Sr-Cl과 Ta-Cl과 같은 식각 부산물이 검출되었다. 이는 XPS 분석결과에서 관찰한 것과 같이 Sr과 Ta이 Cl과 반응하고 있음을 검증하였다.

4. 결론

본 논문에서는 SBT 박막의 식각 특성과 식각 후 SBT 박막 표면의 변화를 연구하기 위하여, SBT 박막을 ICP 식각장비를 사용하여 Cl_2/Ar 가스 플라즈마로 식각하였다. $Cl_2/(Cl_2+Ar) = 0.2$ 인 경우 SBT의 식각 속도는 $880 \text{ \AA}/\text{min}$ 이고, Cl_2 가스양 100%에서 20%까지 감소하였을 때, 즉 Ar 가스양 증가함에 따라 SBT의 식각 속도가 증가하였다. 이 결과는 SBT 박막의 식각에 있어서 Ar 이온의 충격 효과가 가장 큰 영향을 미치며, SBT 표면은 Ar 이온에 의해 금속원자와 산소원자간의 복잡한 결합이 깨어져 $M(Sr, Bi, Ta)-O$ 의 형태로 떨어져나간다. 그러나, 금속-산소 결합보다 금속-염소의 결합 즉, $M(Sr, Bi, Ta)-Cl$ 의 결합이 있을 때, 그 스퍼터링 효과는 더 큰 것으로 추정된다. 그리고, XRD 분석 결과에서 나타난 것과 같이 SBT(105) 상의 세기가 Ar 100%나 Cl 100%로 식각 하였을 경우에 급격히 감소하였다. 이는 Ar 이온의 충격에 의하여 SBT 내의 Bi 양이 감소하였기 때문이고, 또 Cl 라디칼과 반응한 비휘발성 식각 부산물에 의하여 SBT 박막 표면의 stoichiometry가 변화하였기 때문이라 판단된다. Bi량의 감소는 XPS의 분석을 통하여 검증하였고, Sr-Cl과 Ta-Cl과 같은 식각 부산물은 XPS와 SIMS 결과에 나타났다.

참고 문헌

- [1] 서정우, 이원재, 유병곤, 장의구, 김창일, 전기전자재료학회논문지, 제 13권 3호, 183 (2000)
- [2] W. J. Lee, C. H. Shin, C. R. Cho, J. S. Lyu, B. W. Kim, B. G. Yu, and K.I. Cho," Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 38, p 2039 (1999)
- [3] S. B. Desu, D. P. Vijay, X. Zhang, and B. He, Appl. Phys. Lett. 69, 1719 (1996).
- [4] J. K. Lee, T. Y. Kim, I. Chung, and S. B. Desu, Appl. Phys. Lett. 75, 334 (1999)
- [5] Seung-Bum Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo

Chang, Geun-Young Yeom, J. Vac. Sci Technol. A, 17(4). 21561 (1999)

- [6] Brian Chapman, " Glow Discharge Process Wiley inter science, New York, 1980.