

Ar/CF₄ 유도결합 플라즈마로 식각된 (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 박막의 특성 분석

The etching characteristics of (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ film Using Ar/CF₄ Inductively Coupled Plasma

강필승*, 김경태*, 김동표*, 김창일*, 이수재**

Pil-Seung Kang, Kyoung-Tae Kim, Dong-Pyo Kim, Chang-Il. Kim*, and Soo-Jae Lee**

Abstract

(Ba,Sr)TiO₃(BST) thin film is an attractive material for the application in high-density dynamic random access memories (DRAMs) because of the high relative dielectric constant and small variation in dielectric properties with frequency.

In this study, (Ba_{0.6},Sr_{0.4})TiO₃ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates were deposited by a sol-gel method and the CF₄/Ar inductively coupled plasma (ICP) etching behavior of BST thin films had been investigated by varying the process parameters such as chamber pressure, ICP power, and substrate bias voltage. To analysis the composition of surface residue following etching BST films etched with different Ar/CF₄ gas mixing ratio were investigated using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectrometer (SIMS).

Key Words : Key Words(중요용어) : BST, Sol-Gel, ICP, XPS, SIMS

1. 서 론³⁾

Barium strontium titanate ((Ba,Sr)TiO₃; BST) 박막은 기가 비트(giga bit)급 DRAM (dynamic random access memory) 메모리 셀을 구성하는 전하 축적 커패시터 (charge storage capacitor)의 새로운 고 유전체 물질로서 많은 주목을 받고 있다. 또한 고유전율의 박막에서 나타나는 유전체 손실 (dielectric loss) 현상이 다른 고유전율의 물질보다 상대적으로 낮은 값을 가지고 있다.[1] 이러한 BST 박막은 박막의 형성에 중점을 두고 많은 연구가 진행되어 실제 소자에 적용 가능한 안정된 BST 박막을 형성하는 단계에 이르렀다. 그러나 기가 비트급의 DRAM을 실현하기 위해서 높은 선택비와 우수한 공정 제어로 비등방성 패터닝이 가능한 플라즈마

식각 공정 기술의 개발이 진행 중이다.[2] 이와 더불어 건식식각에서 발생할 수 있는 플라즈마에 의한 박막의 손상에 대해 연구가 되고 있다. 따라서 식각을 하는데 있어서 현재 SBT 같은 강유전체 물질을 식각하여 이러한 손상을 회복하는데 효과를 얻기 위해 CF₄가스를 이용한 논문들이 발표되고 있다.[3]

본 논문에서는 졸겔법에 의해 성장된 BST 박막의 식각을 Ar/CF₄ 유도 결합 플라즈마를 이용하여 수행하였다. Ar와 CF₄ 가스 혼합비의 변화에 따라 식각 속도의 변화를 관찰하였다. 이후에 식각된 BST 박막의 표면에서 화학적인 반응을 고찰하기 위하여 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였고, 이를 검증하기 위해 SIMS(Secondary ion mass spectroscopy)를 이용하였다.

2. 실험

본 실험에서 BST 박막의 증착을 위한 기판으로 0.85 -1.15 Ωcm 의 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. . TEOS (tetra- ethylorthosilicate) 막은 420 °C 에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압 화학증착법

* 중앙대학교 전기전자공학부

(서울시 동작구 흑석동 221

FAX: 02-812-9651,

E-mail:

cikim@cau.ac.kr)

** 한국전자통신연구원 반도체 원천기술연구소

(LPCVD: low pressure chemical vapor deposition) 으로 2000Å 증착하였다. 하부전극을 위해 Pt 타겟을 사용하여 2000Å 두께의 Pt 박막을 스퍼터링 하여 증착 하였다. Pt 박막을 증착 후, BST막은 sol-gel 방법으로 증착하였으며, 750 °C에서 1시간 열처리하여 결정화 하였다.

이와 같이 준비된 BST 박막을 ICP 식각장치를 이용하여 Ar/CF₄ 가스 혼합비를 변화시키면서 식각 하였다. 이때 rf power 는 700 W, dc bias 전압을 -250 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판온도는 30 °C로 고정하였다. 식각 전 후의 BST 박막의 표면에 대하여 XPS를 이용하여 연구하였다. 식각속도는 Tencor사의 α -step-500을 이용하여 측정되었으며, 식각단면은 Hitachi사의 S-800 SEM을 이용하여 관찰 하였다. VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS 장비를 이용하여 식각 전/후의 PI 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts 의 Al K α (1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar/CF₄ 가스의 혼합비에 따른 BST 박막의 식각률과 식각 마스크 물질로 사용한 SiO₂와 PR(photoresist)의 선택비 및 하부 전극인 Pt와의 선택비를 나타낸 것이다.

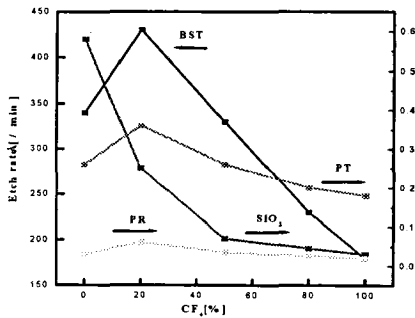


그림 1. 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 1. The etch rate and selectivity of BST to PR and SiO₂ as a function of CF₄/(CF₄+Ar) gas mixing ratio.

이때 코일의 rf power/dc bias voltage 는 700 W /-250 V, 반응로의 압력은 15 mTorr로 고정 시켰다. Ar의 비율이 높을수록 BST의 식각속도는 높아지고, SiO₂ 과 PR에 대한 선택비도 좋아졌다. Ar

80%와 CF₄ 20%의 조건에서 BST의 식각속도는 440 Å/min으로 가장 높았다. 이는 BST를 식각하는 데 있어서 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 더욱 크게 작용하기 때문인 것으로 생각되어 진다.[2]

이 결과에 나타나듯이 BST를 식각하는데 있어서 스퍼터링과 F 에 의한 화학적인 식각에 의해서 더욱 효율적으로 식각이 됨을 알 수 있다.

그림 2는 Ar/CF₄비를 다르게 하였을 때 Ba, Sr, Ti, O, C, F의 상대적인 원소 비를 구한 것이다. Ti의 경우에는 CF₄를 많이 첨가할수록 원소비가 줄어들음을 알 수 있는데 이는 Ti를 식각하는데 더욱 효과적인 것은 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과보다는 F과의 화학적인 식각이 효과적임을 알 수 있다.

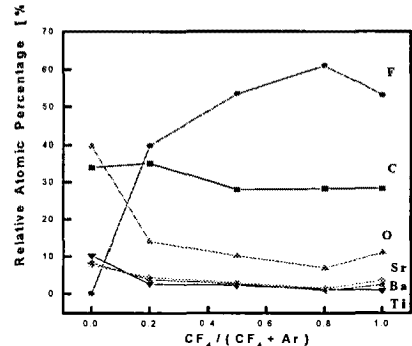


그림 2. 가스 혼합비에 따라 식각된 BST박막의 상대적 원소비

Fig. 2. Atomic percentages of BST surface etched by various CF₄/(CF₄+Ar) gas ratios.

F의 상대적인 원소비가 CF₄의 첨가 비를 100%로 한 것 보다 CF₄의 비율이 80 %에서 가장 많이 나타나는 것은 어느 정도 Ar이 첨가되었을 때 Ar이온과 CF₄가스의 충돌에 의해서 C와 F를 분리시키고 F 래디칼을 생산하는데 도움을 주기 때문인 것으로 생각할 수 있다. CF₄의 비를 높게 해서 식각한 시료에서 F의 상대적인 양이 많은 것은 CF₄의 첨가율이 많아질수록 F 래디칼들이 Ba, Sr²⁺ 결합을 하지 못하고, BST 박막 표면에 남아 있어 passivation 되므로 식각을 저해하기 때문이라고 생각된다. 식각전의 시료에서 C 과 F의 상대적인 원소비가 높은 것은 XPS 분석을 수행하기 전에 공기 중에 약 24시간 정도 노출 되었는데, 이것에 의한 오염의 결과라고 생각되어 진다. Ba, Sr, Ti, O의 모든 경우에서 Ar이 20 % CF₄가 80 %에서 상대적인 양이 가장 적에 나

타하는데 Ar이 80 %에서 BST 박막이 가장 높은 식각률이 나타나는 이유는 F과의 화학적인 결합을 하고 있지만 Ba, Sr과 F이 결합한 화합물들이 낮은 휘발성질을 가지고 있기 때문에 쉽게 제거되지 않고 이들 물질이 표면에 많이 쌓이기 때문인 것으로 생각되어 진다. 이를 제거하기 위해서는 Ar 이온에 의한 스퍼터링이 중요한 역할을 한다고 생각할 수 있다. 따라서 BST 박막을 제거하기 위해서는 스퍼터링이 중요하게 작용함을 알 수 있다.

그림 3은 식각된 BST 박막의 표면 Ba 3d XPS narrow scan spectra이다. Ba 3d의 결합에너지는 Ba-O($3d_{5/2}$)와 Ba-O($3d_{3/2}$)에서 각각 794 eV와 779.4 eV에서 나타나었다. As-dep 상태에서는 BaCO₃가 나타나는데 이는 줄겔법에 의해 발생하는 탄소 C에 대한 오염이라고 생각된다.

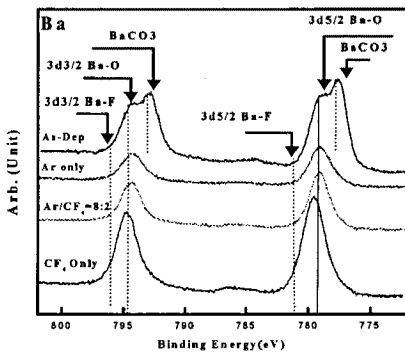


그림 3. CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 BST박막 표면의 Ba 3d XPS narrow scan spectra
Fig. 3. XPS narrow scan spectra of Ba 3d as a function of % CF₄ in CF₄/ Ar Plasma

Sr과 Ti의 경우 이러한 반응이 형성되지 않지만 Ba의 원소특성상 C와 반응하여 생성되는 것으로 사료된다.[4] 그러나 식각후 이러한 오염원의 피크는 플라즈마의 스퍼터링 작용과 화학적 반응에 의해 휘발하여 사라지게 된다. Ar만을 이용하여 식각하였을 때 전체 피크의 감소가 나타나고, CF₄를 첨가하였을 때 Ba-F의 결합이 781.7 eV에서 발생되었고, CF₄로만 식각시 전체적인 전체적인 Ba-F와 결합의 증가에 의해 피크가 Shift 됨을 알수가 있다.

그림 4는 Sr의 narrow spectra를 보인다. Sr-O($3d_{3/2}$)와 Sr-O($3d_{5/2}$)결합에너지는 각각 136.9 eV와 135.03 eV이었다.[5] Ar이나 CF₄ 20% 첨가하여 식각 할때는 전체적인 Sr 3d의 피크의 감소를 보이

고 있으며 CF₄만을 이용하여 식각 할때 Sr-F 피크의 결합에너지가 약 134.05 eV에서 나타나며, 피크 전체가 As-dep 상태보다 커지며 Sr-F의 결합이 뚜렷하게 발생하였다.

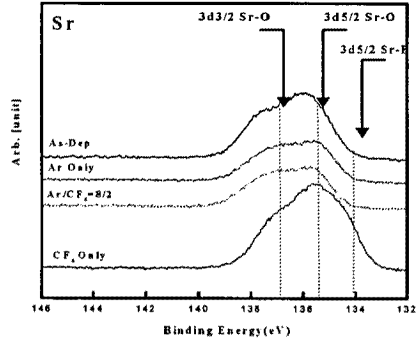


그림 4. CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 BST박막 표면의 Sr 3d XPS narrow scan spectra
Fig. 4. XPS narrow scan spectra of Sr as a function of % CF₄ in CF₄/Ar Plasma
 이는 CF₄ 가스중에 F 라디칼에 의해 BST 표면에서 반응이 SrF를 형성하여 증가되었다고 판단된다.

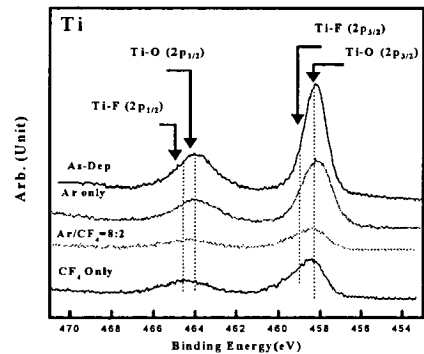


그림 5. CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 BST박막 표면의 Ti 3d XPS narrow scan spectra
Fig. 5. XPS narrow scan spectra of Ti as a function of % CF₄ in CF₄/Ar Plasma

그림 5는 Ti에 대한 narrow spectra를 보인다. TiO($2p_{3/2}$)와 TiO($2p_{1/2}$)결합에너지는 각각 458 eV와 464 eV이었다. TiF에 관한 결합상태는 휘발이 잘 되는 특성 때문에 Ar/CF₄ 조건에서 보듯이 CF₄가 20% 첨가 되었을 때 같은 경우에 어떠한 결합의 존재가 나타나지 않음을 알 수 있고, CF₄만을 이용하여 식각시 TiF_x와 같은 다량의 F 라디칼에 의한

화학적 결합으로 결합에너지가 464.6 eV에서 나타나 였다.

그림 6은 Ar/CF₄ = 8/2 조건에서 식각된 BST 박막의 표면에 대하여 SIMS 분석을 한 결과이다. Ar 이온의 스퍼터링에 의하여 Ba-O, Sr-O, Ti-O, Ba-Ti-O, Sr-Ti-O의 결합을 끊고, Ba, Sr, Ti는 BaF₂, SrF₂, TiF₃, TiF₄의 형태로 결합하여 식각된다. Ba, Sr, Ti의 원소들이 F와 결합하지 못하고 스퍼터링에 의하여 제거 되는 경우도 존재할 것으로 예상된다. F과 결합한 Ba, Sr의 경우에는 낮은 휘발성분으로 Ar 이온에 의한 스퍼터링의 도움을 받아 제거 되고, Ti의 경우에는 비교적 휘발성분이 높기 때문에 Ti-F는 쉽게 제거 될 수 있다고 예상할 수 있다.

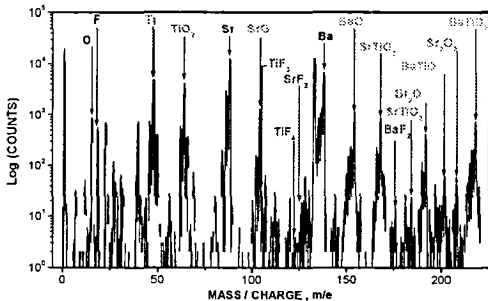


그림 6. CF₄/(CF₄+Ar)=0.2 의 가스 혼합비에 따라 식각된 BST박막의 질량분석

Fig. 6. Mass analysis of the etched BST using SIMS CF₄(20)/Ar(80) Plasma

4. 결론

줄겜법을 이용하여 성장된 BST박막을 ICP 식각 시스템에서 CF₄/Ar 가스 플라즈마를 이용하여 식각하였다. BST 박막의 식각율은 700W의 rf power, 250V의 dc 바이어스, 15 mTorr 의 내부압력과 CF₄/(CF₄+Ar)가스 혼합비가 20%일 때 최대의 식각률은 440 이었다. 식각이 최대일 때 PR과의 선택비는 0.09 이고, SiO₂와의 선택비는 0.25이었다. Ar 과 CF₄를 사용하여 식각할 경우에는 PR 보다는 SiO₂가 BST 식각 마스크로 더욱 적당함을 알 수 있다. 그러나 SiO₂의 경우에도 선택비가 실제의 공정에서 적용할 수 있을 만큼 좋게 나타나지 않기 때문에 다른 물질을 이용하여 식각 마스크로 사용해야 할 것으로 판단된다. BST 식각 매커니즘은 Ba과 Sr은 Ar 이온에 의한 스퍼터링과 F의 의한 화학적인 식각이

동시에 작용할 때가 효과적임을 알 수 있었다. 이러한 표면의 결합여부를 관찰하기 위해 XPS를 이용하여 상대적인 원소비와 Narrow scan spectra를 통해 각각의 원소에 대해 분석하였다. F 래디칼과 Ba, Sr 이 반응을 하지만 비휘발성 특성 때문에 쉽게 제거 되지 않고 있음을 나타내고 있다. Ti의 경우에는 CF₄의 비율이 많을수록 더욱 쉽게 제거됨을 알 수 있었다. F 래디칼은 어느 정도의 Ar이온과의 충돌에 의해서 더욱 많이 생성됨을 알 수 있었다. 또한, BST는 F 래디칼에 의한 화학적 결합으로 BaF₂, SrF₂, TiF₃, TiF₄의 형태로 결합한다. BaF_x, SrF_x은 낮은 휘발성분으로 인하여 Ar 이온에 의한 스퍼터링의 도움을 받아 제거 되고, TiF₃, TiF₄은 비교적 휘발성분이 높기 때문에 Ti-F는 쉽게 제거 될 수 있다고 예상할 수 있다. SIMS 분석은 BaF_x, SrF_x, TiF_x가 식각된 BST 표면에 남아있음을 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국 학술진흥 재단의지원에 의하여 연구되었음(KRF-2001-042-E00042)

[참고문헌]

- [1] 류정선, 강성준, 윤영섭, "ULSI DRAM의 capacitor 절연막용 BST(Barium Strontium Titanate)박막의 제작과 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 9권 4호, p.336, 1996.
- [2] S. B Kim, C. I Kim, E. G. C, and G. Y Yeom, "Study on surface reaction of (Ba,Sr)TiO₃ thin films by high density plasma etching", J. Vac. Sci. Tech. A 17, p. 2156, 1999.
- [3] W. J. Lee, C. R, S. H Kim, I. K You, and B. W Kim, "Etching Behavior and Damage Recovery of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films", J. J. Appl. phys. Vol.38, p. L1428, 1999
- [4] Y. F, Y. G and Y. M, Anlysis of Decomposed layer appearing on the surface of barium strontium titanate", J. J Appl. phys. Vol.38 p. L52, 1999
- [5] Hand Book of X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by J. Chastain (Perkin Elmer), p. 72, 1992.