

Ar/CF₄ 유도결합 플라즈마에서 식각된 (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 박막의 손상 감소

강필승, 김경태, 김동표, 김창일, 황진호*, 김태형**
중앙대학교, *인천기능대학, **여주대

Study on Damage Reduction of (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ Thin Films in Ar/CF₄ Plasma

Pil-Seung Kang, Kyung-Tae Kim, Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim, Jin-Ho Hwang* and Tae-Hyung Kim**
Chungang Univ., *Inchon Polytec., **YIT

Abstract

The barium strontium titanate (BST) thin films were etched in CF₄/Ar inductively coupled plasma (ICP). The high etch rate obtained at a CF₄(20%)/Ar(80%) and the etch rate in pure argon was twice higher than that in pure CF₄. This indicated that BST etching is sputter dominant process. It is impossible to avoid plasma-induced damages by the energetic particles in the plasma and the nonvolatile etch products. The plasma damages were evaluated in terms of leakage current density, residues on the etched sample, and the changes of roughness. After the BST thin films exposed in the plasma, the leakage current density and roughness increases. In addition, there are appeared a nonvolatile etch byproducts and from the result of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After annealing at 600 °C for 10 min in O₂ ambient, the increased leakage current density, roughness and nonvolatile etch byproducts reduced. From the this results, the plasma induced damage recovered by annealing process owing to the relaxation of lattice mismatches by Ar ions and the desorption of metal fluorides in high temperature.

Key Words : BST, Sol-Gel, ICP, XPS, AFM

1. 서 론

Barium strontium titanate ((Ba,Sr)TiO₃; BST) 박막은 기가 비트(giga bit)급 DRAMs (dynamic random access memories) 메모리 셀을 구성하는 전하 축적 커패시터 (charge storage capacitor)의 새로운 유전체 물질로서 많은 주목을 받고 있다. BST 박막은 높은 유전율과 우수한 절연특성, 온도에 대하여 상대적으로 작은 전기적 특성의 변화를 가지고 있다. 또한 고유전율의 박막에서 나타나는 유전손실 (dielectric loss) 현상이 다른 고유전율의 물질보다 상대적으로 낮은 값을 가지고 있다[1]. 이러한 BST 박막은 형성에 대한 많은 연구가 진행되어 실제 소자에 적용이 가능한 안정된 BST 박막을 형성하는 단계에 이르렀다. 그러나 식각공정

중 플라즈마에 노출되면 물리적, 화학적 오염으로 인한 박막의 변화를 초래한다 [2].

본 논문에서는 졸겔법으로 성장된 BST 박막을 이용하였고, BST 박막의 식각을 Ar/CF₄ 유도 결합 플라즈마를 이용하여 수행하였다[3-4]. 식각조건은 Ar과 CF₄ 가스 혼합비의 변화에 따라 식각하였고, 플라즈마에 노출된 후 전기적 특성의 변화 및 이에 따른 손상의 영향을 관찰하였다. 식각 후 BST 박막의 표면에서 화학적인 오염반응을 고찰하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였고, 물리적 손상을 관찰하기 위해 AFM을 이용하였다.

2. 실험

본 실험에서 BST 증착을 위한 기판으로

0.85-1.15 Ωcm 의 p형 실리콘 웨이퍼를 사용 하였다. BST막은 Pt/Ti/Si 구조에 sol-gel 방법으로 증착하였고, 최종 BST 박막의 두께는 2500 Å 이었다.

준비된 BST 박막을 ICP 식각장치를 이용하여 Ar/CF₄ 가스 혼합비를 변화시키면서 식각하였다. 이때 rf 전력은 700 W, dc 바이어스 전압을 -250 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판온도는 30 °C로 고정하였다. 식각 전후의 BST 박막의 표면반응을 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS 장비를 이용하여 분석하였다. 표면분석은 AFM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 CF₄/CF₄+Ar 가스의 혼합비에 따른 BST 박막의 식각 속도와 SiO₂, PR (photoresist) 및 Pt에 대한 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때 코일의 rf 전력은 700W, dc 바이어스전압은 -250 V, 반응로의 압력은 15 mTorr로 고정 시켰다.

그림 1에서 CF₄/Ar 가스 혼합비가 20% 까지 증가함에 따라 BST 박막의 식각률도 증가하였다. Ar 80%와 CF₄ 20%의 조건에서 BST의 식각속도는 440 Å/min으로 가장 높았다. 이 결과는 BST를 식각하는데 있어서 Ar에 의한 스퍼터링과 F에 의한 화학적인 식각에 의해서 더욱 효율적으로 식각이 됨을 알 수 있다.

Langmuir probe를 이용하여 Ion Current Density를 측정 하였을 때 CF₄를 첨가함에 따라 감소되고 있다. 이는 Ar에 의한 물리적 손상을 감소시키는 역할을 한다.

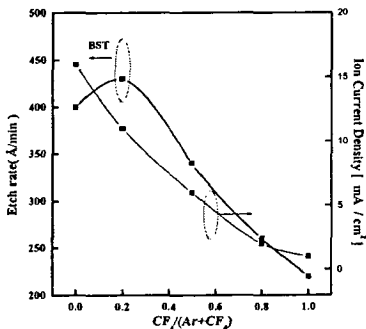


그림 1. 가스 혼합비에 따라 식각된 BST박막의 식각 속도 및 ion current density.

그림 2는 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막의 누설전류 특성을 나타낸 것이다. Ar 만을 이용하여 식각된 경우에 BST 박막의 누설전류는 CF₄ 첨가에 따라 측정된 값보다 증가되었다. 이는 Ar을 이용한 물리적인 식각이 CF₄를 화학적 식각보다 전식 식각에 있어서 보다 큰 손상의 원인이 된다는 것을 나타낸다. 그러나 600 °C에서 O₂로 열처리 함에 따라 전체적인 누설전류 특성이 향상되었다. 그중에서도 Ar(80%)CF₄(20%)의 비율로 식각한 경우 가장 회복이 많이 되었다.

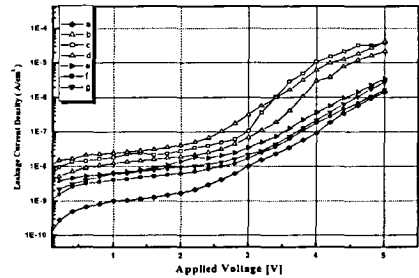


그림 2. 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막의 전압-전류 특성 곡선.

식각된 BST 박막의 표면에서 F와 Ba, Sr, Ti의 화학적 결합을 분석하기 위하여 Ar/CF₄의 가스 혼합비에 따라 XPS narrow scan 분석을 수행하였다.

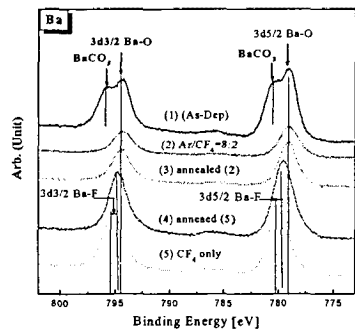


그림 3(a). CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라식각된 BST박막과 열처리 후의 표면의 Ba 3d XPS narrow scan 스펙트럼.

그림 3은 Ar/CF₄ 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막표면의 Ba 3d XPS narrow scan 스펙트

를 나타낸 것이다. As-dep 상태에서 Ba 3d의 결합에너지는 Ba-O($3d_{5/2}$)와 Ba-O($3d_{3/2}$)에서 각각 779.4 eV와 794 eV으로 나타났다. 그러나 결합에너지 781 eV에서는 독특한 피크가 발생하였다. 이는 줄겔법으로 BST를 제작하고 O₂ 열처리하는 과정에서 BST 표면에 생기는 오염원에 의한 것이라 사료된다. Sr과 Ti의 경우 이러한 반응이 일어나지 않지만 Ba의 원소특성상 C, O와 같은 원소와 반응하여 형성되는 것으로 사료된다[5]. 이러한 오염원들은 박막의 표면에 존재하기 때문에 식각 후 이러한 오염원은 플라즈마의 스퍼터링 작용과 화학적 반응으로 제거된다. 그림 3(a)에 (2)-(3)은 각각 CF₄를 20% 첨가 하였을 때와 열처리 후의 결합에너지 상태를 나타낸다. Ba-F의 결합이 발생하는지 자세히 구별하기는 어렵지만 열처리 후에는 Ba 피크는 원래의 Ba-O 피크 화학물의 식각은 F 라디칼에 의한 화학적인 반응물로 BaF_x가 표면에 오염원으로 존재함을 보인다. 그림 3(a)에 (4)-(5)는 CF₄만으로 식각하고 열처리 한 후의 결합에너지 특성을 나타낸 것이다. Ba이 F와 결합하여 BaF_x의 결합에너지가 존재한다. 이는 화학적이 오염으로부터 완전히 회복 되지 않는 특성을 나타낸다.

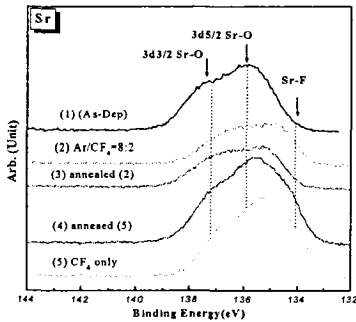


그림 3(b). CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 BST박막과 열처리 후의 표면의 Sr 3d XPS narrow scan 스펙트럼.

그림 3(b)는 Ar/CF₄ 가스 혼합비에 변화에 따라 식각된 BST 박막과 열처리 후의 표면의 Sr 3d의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3(b)에서 보인 바와 같이 Sr 3d 피크는 Sr-O($3d_{3/2}$)와 Sr-O($3d_{5/2}$)의 결합에너지는 각각 136.9 eV과 135.03 eV에서

나타내었다.[6] 그림 3(b)에 (2)-(3)은 각각 CF₄를 20% 첨가 하였을 때와 열처리 후의 결합에너지 상태를 나타낸다. CF₄를 20% 첨가하여 식각 하였을 때 F 라디칼과 Sr의 화학적 결합으로 표면에 Sr-F 피크가 존재함을 나타내고 열처리 후에 Sr-F는 감소하고 O 결합으로 인한 Sr-O 피크가 증대되었다. 그림 3(b)에 (4)-(5)는 CF₄만으로 식각하고 열처리 한 후의 결합에너지 특성을 나타낸 것이다. 이 피크 전체의 세기가 as-dep 상태보다 커지며 Sr-F의 결합이 분명하게 나타났다. 이는 CF₄ 가스 중에 F 라디칼에 의해 BST 표면에서 반응이 SrF를 형성하였음을 알 수 있다. 그러나 열처리 후에도 이때의 결합에너지는 Ba 피크의 상태처럼 완전히 회복되는 현상은 나타나지 않았다.

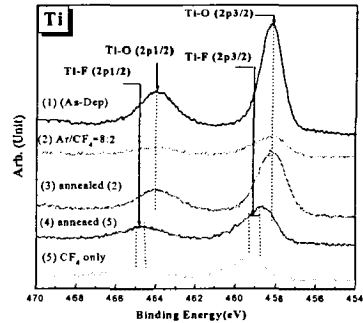
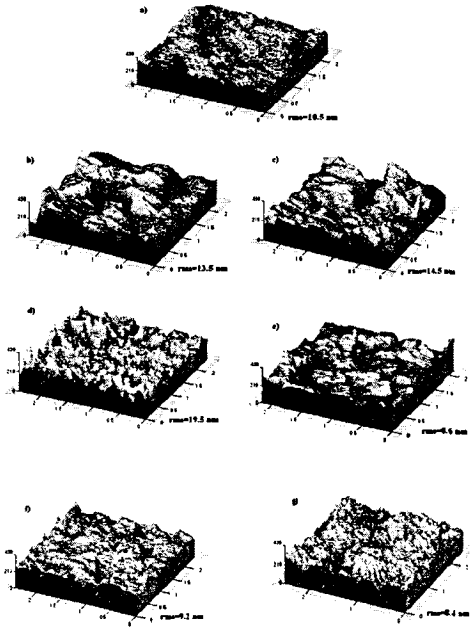


그림 3(c). CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 BST박막과 열처리 후의 표면의 Ti 3d XPS narrow scan 스펙트럼.

그림 3(c)는 Ar/CF₄ 가스 혼합비에 변화에 따라 식각된 BST 박막과 열처리 후의 표면의 Ti 2p XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 5에서 보인 바와 같이, Ti 2p 피크는 TiO($2p_{3/2}$)와 TiO($2p_{1/2}$)결합 에너지는 각각 458 eV 과 464 eV에서 나타내었다. CF₄를 20% 첨가 하여 식각한 경우 Ti 2p 피크는 상당히 감소하였다. 이는 Ti의 식각은 Ti와 F 라디칼의 화학적인 반응으로 휘발성이 큰 TiF₃ 결합을 형성하여 용이하게 제거되는 것으로 판단된다[6]. 열처리 후에는 O와의 결합으로 TiO의 증가로 회복되는 특성을 나타내었다. CF₄만을 이용하여 식각한 경우, Ti 표면에 F 라디칼과 결합한 TiF_x의 결합에너지가 464.6 eV에서 나타났다. 이는 TiF₃와 같은 비휘발적인 결합형태

가 우세해지고 표면에 잔류하여 형성된 것이라 판단된다. 또한 열처리 후에는 이전의 Ti 결합상태로 회복 되지 않았다. 이는 화학적인 BST 표면의 오염은 회복 되지 않았음을 나타낸다.



<그림 4. (a)as-deposition, (b)Ar/CF₄=100/0, (c)Ar/CF₄=80/20, (d)Ar/CF₄=0/100, (e) (b) 시료 열처리, (f) (c) 시료 열처리, (g) (d) 시료 열처리. 각각의 공정조건에 따른 AFM Images>

그림 4은 여러 조건에서의 표면 morphology를 AFM 사진을 이용하여 보이고 있다. CF₄(20%)/Ar(80%) 플라즈마에서 식각된 시편의 morphology가 비교적 평탄하며 산소분위기에서 post-annealing 후 식각 전의 morphology상태로 회복되는 것을 볼 수 있다. 각각의 조건에 따른 morphology의 변화는 root-mean-square(RMS) 값으로 나타내었다.

4. 결론

졸겔법을 이용하여 성장된 (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 박막을 ICP 식각 시스템에서 Ar/CF₄ 가스 플라즈마를 이용하여 식각하였다. BST 박막의 식각조건은

700W의 rf 전력, -250V의 바이어스 전압, 내부압력은 15 mTorr, CF₄/(CF₄+Ar)가스 혼합비에 따라 물리적, 화학적 그리고 이를 동시에 수행하여 식각하였다. Ar만을 이용하여 식각하였을 경우 CF₄를 첨가하여 식각한 경우 BST 박막에 보다 큰 손상을 나타내었다. 이를 열처리하여 전체적인 회복특성을 관찰한 결과 Ar(80%)CF(20%)에서 가장 적은 손상의 결과를 보였다. XPS를 이용하여 BST 박막의 표면에 Ba-Fx, Sr-Fx, Ti-Fx결합을 보이는 잔류물 오염을 확인 하였으며, 열처리 후에는 화학적인 오염이 Ar(80%)CF(20%)조건에서 회복이 되는 것을 관찰하였다.

참고 문헌

- [1] 류정선, 강성준, 윤영섭, "ULSI DRAM의 capacitor 절연막용 BST(Barium Strontium Titanate)박막의 제작과 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 9권 4호, p.336, 1996.
- [2] H. S. Kim, W. J. Lee, and G. Y. Yeom, "Etch-induced Physical Damage and Contamination during Highly Selectivity Oxide Etching Using CF₄/H₂ Helicon Wave Plasm", Journal of the Electrochem., 146(4), p.1517, (1999)
- [3] 안태현, 서용진, 김창일, 장의구, "고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구", 한국전기전자재료학회 논문지, 제13권, 제3호, p.188, 2000.
- [4] 유석빈, 김남훈, 김창일, 장의구, "도핑되지 않은 비정질 실리콘의 고밀도 Cl₂/HBr 플라즈마에 의한 식각 시 나침 효과", 전기전자재료학회 논문지, 제13권, 제8호, p.651, 2000.
- [5] Y. F, Y. G and Y. M, "Analysis of Decomposed layer appearing on the surface of barium strontium titanate", J. J Appl, phys., Vol. 38 p. L52, 1999.
- [6] HandBook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by J. Chastain (Perkin Elmer), p. 72, 1992.