

Cl₂/CF₄/Ar gas chemistry에 의한 SrBi₂Ta₂O₉ 박막의 식각 특성

Etching Kinetics of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Film in Cl₂/CF₄/Ar gas chemistry

김동표*, 김창일*, 이원재**, 유병곤**, 김태형***, 이철인***, 장의구*
(Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim*, Won-Jae Lee**, Byung-Gon Yu**,
Tae-Hyung Kim***, Cheol-In Lee***, Eui-Goo Chang)

Abstract

SrBi₂Ta₂O₉ thin films were etched in inductively coupled Cl₂/CF₄/Ar plasma. The maximum etch rate was 1060 Å/min in Cl₂(20)/CF₄(20)/Ar(80). The chemical reactions on the etched surface were studied with x-ray photoelectron spectroscopy. The etching of SBT thin films in Cl₂/CF₄/Ar were etched by chemically assisted reactive ion etching. The small addition of Cl₂ into CF₄(20)/Ar(80) plasma will decrease the fluorine radicals and the increase Cl radical.

Key Words: SBT, Cl₂/CF₄/Ar plasma, XPS.

1. 서론

21세기 멀티미디어 시대를 맞이하여 고집적도, 고속 구동, 고내구성, 저소비전력을 가지는 비휘발성 메모리에 대하여 많은 연구가 세계각국에서 활발하게 진행되고 있다. 이러한 비휘발성메모리 셀의 유전체 재료로서 외부 전기장 없어도 자발 분극을 야기 시키는 강유전체 물질이 개발되었다. 1T/1C형 구조에 채용될 강유전체 박막은 메모리 셀에 요구되는 최소한의 저장용량 값이 25fF 이상이 되어야 하고, 강유전성은 10 μ C/cm² 이상으로 커야 한다[1]. 이러한 물질로는 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)와 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)가 대표적인 재료이다. 이러한 박막의 성장에 관한 연구가 활발하게 진행되어, 최근에는 Sol-gel법이나

MOD 방법 이외에도 Sputtering법, MOCVD 법을 이용하여 우수한 박막을 얻었다고 문헌상에 보고를 하고 있다[2-5]. 그러나, 고집적화를 위한 건식 식각 기술의 개발이 필수적이지만 식각 반응이 식각 물질의 표면에서 식각 가스와 강유전체 재료와의 화학반응과 이온의 충돌에 기초를 둔 물리적 효과가 서로 복합적으로 작용하고 있어 이에 대한 문헌상의 보고는 미흡하다. 따라서, 강유전체 박막 및 전극 재료의 구성 원소와의 결합하여 형성되는 halogen 화합물들의 melting point와 boiling point가 매우 높기 때문에 이들 화합물을 식각 표면에서 이탈시키기 위해서는 이온 충돌에 의한 물리적 식각이 부가되어야 함을 예측할 수 있다[6].

따라서, 본 연구에서는 Cl₂ 가스를 CF₄(20)/Ar(80) 플라즈마에 첨가하였고, 식각 특성을 평가하기 위하여 SBT 박막의 식각 속도와 식각 마스크 재료로 사용될 PR에 대한 SBT 박막의 식각 선택비를 관찰하였다. 식각 과정에서 첨가된 Cl₂의 역할을 규명하기 위하여 x-ray photoelectron spectroscopy

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

** 한국전자통신연구소

*** 여주대학 전기과

**** 안산공대 전기과

(XPS) 분석을 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 비저항 $0.85 \sim 1.15 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 (100) p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 6000 \AA 의 SiO_2 층을 성장하였다. 전극과 SiO_2 층의 접착력을 강화하기 위하여 1000 \AA 의 Ti층이 증착 되었다. 그 위에 1000 \AA 의 Pt가 스퍼터링 방법으로 증착 된 뒤, 2000 \AA 의 SBT 박막은 MOD방법으로 성장하였다. 물 비율이 0.8:0.4:2.0인 Sr:Bi:Ta 혼합 용액은 Pt 위에 spin-coating 된 후, hot plate 위에서 400°C 에서 10분 동안 pre-baking 하였다. Pre-baking 된 SBT 박막은 perovskite 상 형성을 위하여 O_2 분위기 아래에서 10분 동안 800°C 에서 열처리하였다.

본 실험에 사용된 ICP 식각 장비는 플라즈마의 발생과 dc-self bias를 위하여 13.56 MHz 의 rf가 각각 상·하부의 전극에 인가되었다. SBT 박막은 0~30% Cl_2 가스를 $\text{CF}_4(20)/\text{Ar}(80)$ 플라즈마에 첨가하였고, rf 전력은 600 W , 직류전압은 200 V , 반응로의 압력은 15 mTorr 로 고정하였다. 식각 특성을 평가하기 위하여 SBT 박막의 식각 속도와 식각 마스크 재료로 사용될 PR에 대한 SBT 박막의 식각 선택비를 관찰하였다.

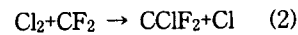
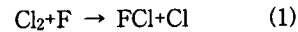
식각 속도는 Tencor α -step surface profiler를 이용하여 측정하였고, 식각 형상은 secondary electron microscopy (SEM) 이용하여 관찰하였다. SBT 박막 표면에서의 화학 반응의 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS로 수행하였다. 에너지원으로는 $250 \text{ W Al K}\alpha$ (1486.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 $E_p=20 \text{ eV}$ 로 수행하였다. XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 CAMECA IMS6F SIMS로 질량 분석을 수행하였다. SIMS의 광원으로는 1.11 kV 와 $10.68 \sim 10.92 \text{ nA}$ 의 Cs^+ 이온이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 식각 속도

그림 1은 Cl_2 가스를 $\text{CF}_4(20)/\text{Ar}(80)$ 플라즈마에 첨가하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 PR의 식각 선택비를 나타내고 있다. Cl_2 0%에서 20%까지 증가 하였을 때, SBT의 식각 속도는 $980 \text{ \AA}/\text{min}$ 에서 $1060 \text{ \AA}/\text{min}$ 증가하였고, Cl_2 가스가

20% 이상 증가하면서, SBT의 식각 속도는 $960 \text{ \AA}/\text{min}$ 로 감소하였다. PR에 대한 SBT의 식각 선택비는 계속 감소하였다. 그림 1에 나타난 것과 같이 Cl_2 가스량이 0%에서 20%까지 증가함에 따라 SBT의 식각 속도가 증가하였으나, Cl_2 가스량이 20% 이상 증가하였을 때, SBT의 식각 속도가 감소하였다. 이는 Cl_2 가스가 20%까지 증가함에 따라서, 다음의 반응에 의하여



Cl 라디칼이 Cl_2/Ar 플라즈마에서 보다 증가하였고, 이 증가된 Cl 라디칼에 의하여 SBT 박막이 chemically assisted reactive ion etching mechanism에 의하여 식각 속도가 향상되었다.

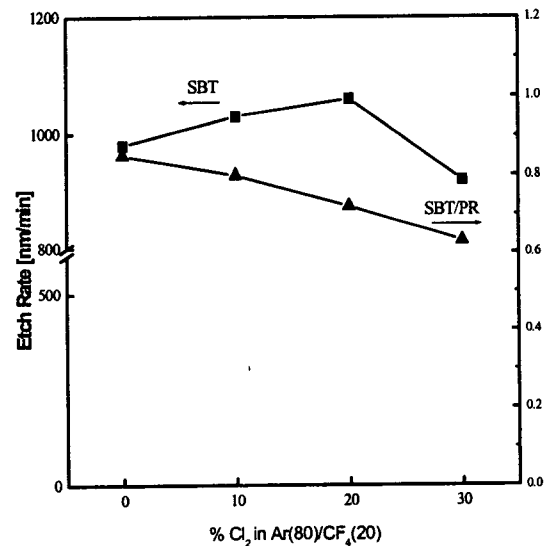


그림 1. $\text{CF}_4(80)/\text{Ar}(80)$ 플라즈마에 Cl_2 첨가에 따른 SBT의 식각 속도 변화와 PR에 대한 SBT 박막 식각 선택비의 변화. (RF power 600 W , dc-bias 전압 -200 V , 반응로의 압력 15 mTorr)

3.2 XPS 분석결과

ICP 식각 과정에서 SBT 박막과 식각 가스인 Cl_2/CF_4 와의 화학 반응을 연구하기 위하여, 식각 후 SBT 표면의 XPS narrow scan 스펙트럼을 분석하였다.

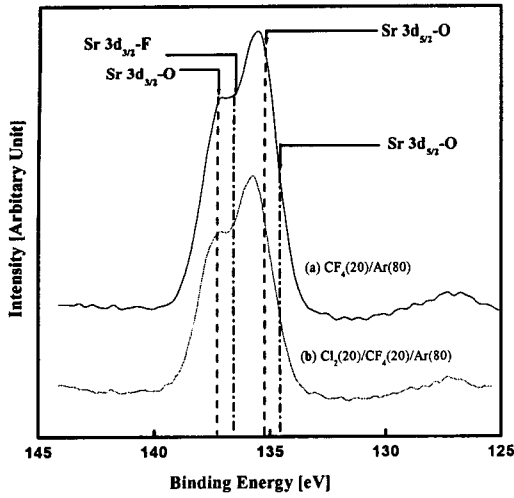


그림 2. Cl₂ 가스 혼합비에 따라 식각 된 SBT 박막 표면에서 추출한 Sr 3d XPS narrow scan 스펙트럼 (a) CF₄(20)/Ar(80) (b) Cl₂(20)/CF₄(20)/Ar(80).

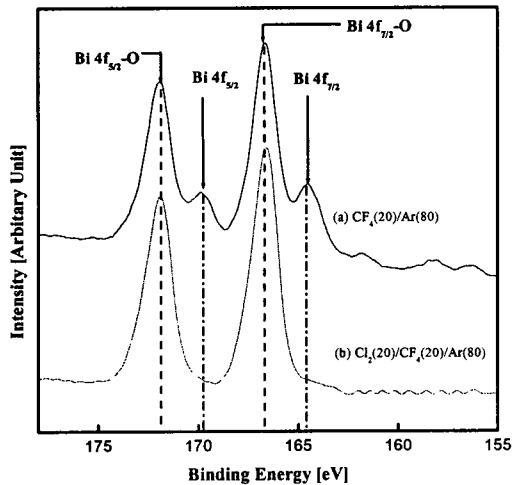


그림 3. Cl₂ 가스 혼합비에 따라 식각 된 SBT 박막 표면에서 추출한 Bi 4f XPS narrow scan 스펙트럼 (a) CF₄(20)/Ar(80) (b) Cl₂(20)/CF₄(20)/Ar(80).

그림 2는 CF₄(20)/Ar(30)에 Cl₂첨가 전후의 식각된 SBT 박막의 표면에서 추출한 표면에서 추출한 Sr 3d narrow 스펙트럼이다. 그림 2에 나타난 바와

같이 Sr 3d는 doublet의 형태를 가지고 있으며, Sr 3d_{5/2}-O 결합과 Sr 3d_{3/2}-O결합이 각각 135.2 eV와 137.3 eV의 결합에너지에서 나타나고 있다. 순수한 Sr 결합은 그 양이 적기 때문에 나타나지 않고 있다. 그림 2 (a)에서 F 라디칼과 반응 한 Sr-F 결합이 Sr-O 결합보다 약0.5 eV 낮은 결합에너지에서 나타나고 있다. 이는 Sr이 F 라디칼과 반응을 하여 SBT 박막 표면에 잔류하고 있음을 알 수 있다. 그림 2(b)에서 Sr과 Cl이 반응한 Sr-Cl 결합이 Sr-O 결합보다 약 0.7eV 낮은 결합에너지에서 존재하리라 예상되지만 Sr-F 결합과의 결합에너지가 거의 차이가 나지 않으므로 혼재하고 있으리라 판단된다.

그림 3는 CF₄(20)/Ar(80)에 Cl₂첨가 전후의 식각된 SBT 박막의 표면에서 추출한 표면에서 추출한 Bi 4f narrow scan 스펙트럼이다. 그림 4에 나타난 바와 같이 Bi 4f도 doublet의 형태를 가지고 있으며, Bi 4f_{7/2}-O 결합과 Bi 4f_{5/2}-O결합이 각각 166.7 eV와 171.9 eV의 결합에너지에서 나타나고 있다. 그림 3 (a)에서 순수한 Bi 결합이 169.8 eV와164.6 eV 결합에너지에서 나타나고 있으며, F 라디칼과 반응한 Bi-F 결합은 보이지 않고 있다. 이는 BiF₃의 융점이 270 °C 낮고, Bi의 스퍼터링 효율이 높아서 쉽게 SBT 박막 표면에 분리되기 때문이라 사료된다. 그림 3 (b)에서 Bi와 Cl이 반응한 결합이 나타나지 않고 있다. 이는 BiCl₃의 융점 또한 440 °C로 낮기 때문에 쉽게 SBT 박막 표면에서 분리되었다고 판단된다.

그림 4는 CF₄(20)/Ar(80)에 Cl₂첨가 전후의 식각된 SBT 박막의 표면에서 추출한 표면에서 추출한 Ta 4f narrow scan 스펙트럼이다. 그림 4에서 Ta 4f_{7/2}-O 결합이 Ta 4f_{5/2}-O 결합이 각각 26.5 eV와 28.6 eV에서 나타나고 있다. 그림 4 (a)에서 Ta과 F 라디칼과 반응한 Ta-F 결합이 각각 27.0 eV와 29.4 eV에서 나타나고 있다. 그림 4 (b)에서 Ta이 Cl 라디칼과 반응한 Ta-Cl 결합이 Ta-F 결합과 혼재되어 있어서 잘 구분이 되지 않고 있다.

그림 5는 CF₄(20)/Ar(80)에 Cl₂첨가 전후의 식각된 SBT 박막의 표면에서 추출한 표면에서 추출한 F 1s narrow scan 스펙트럼이다. 그림 5에서 F-C 결합과 F-M(Sr,Ta) 결합이 각각 685.6 eV와 677.3 eV에서 나타나고 있다. 그림 5 (b)에서 F-C 결합이 스펙트럼 (a)보다 작게 나타나고 있다. 이는 CF₄가 식 (1)과 (2) 와 같은 반응에 의하여 Cl₂와 반응을 하여 Cl 라디칼의 증가에 반응에 기여하였기 때문으로 판단된다.

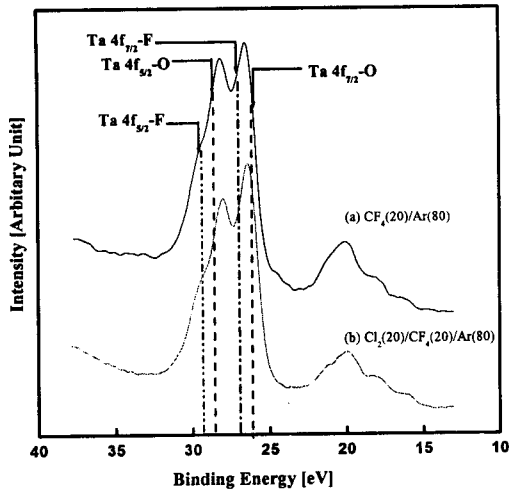


그림 4. Cl_2 가스 혼합비에 따라 식각 된 SBT 박막 표면에서 추출한 Sr 3d XPS narrow scan 스펙트럼 (a) $\text{CF}_4(20)/\text{Ar}(80)$ (b) $\text{Cl}_2(20)/\text{CF}_4(20)/\text{Ar}(80)$.

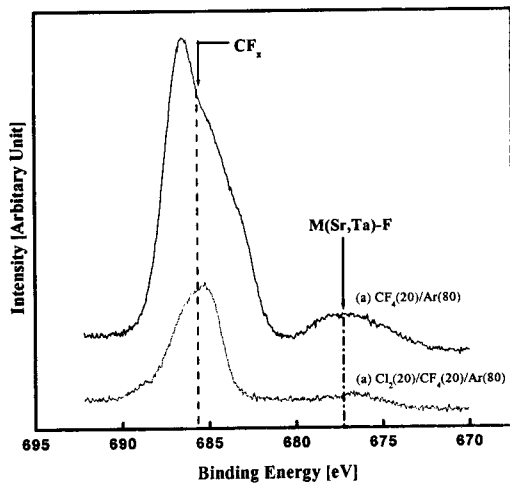


그림 5. Cl_2 가스 혼합비에 따라 식각 된 SBT 박막 표면에서 추출한 Sr 3d XPS narrow scan 스펙트럼 (a) $\text{CF}_4(20)/\text{Ar}(80)$ (b) $\text{Cl}_2(20)/\text{CF}_4(20)/\text{Ar}(80)$.

4. 결론

0%에서 20% 까지 Cl_2 가 첨가되었을 때 SBT 박막의 최대 식각 속도 증가하였고, Cl_2 가스양이

20%이상 증가하였을 때 SBT의 식각 속도가 감소하였다. XPS 분석 결과로부터 금속-할로젠(F과 Cl) 결합의 존재를 확인하였고, SBT 박막 표면에서의 F-C 결합과 F-M 결합이 Cl_2 가스를 첨가 한 경우에 감소함을 확인하였다. 이 결과로부터 SBT 박막은 Ar 이온에 의해 Sr-O, Bi-O Ta-O의 형태로 분리되고, 금속-산소 결합보다 금속-불소 또는 염소의 결합 있을 때, Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 증대되어 SBT의 식각 속도가 증가 하였다고 사료된다.

참고 문헌

- [1] 유병곤, 유종선, 이원재, 김보우, 전자공학회지, "강유전체 메모리 기술 현황 및 전망", 제 25권 7호, pp 715-722, 1998.
- [2] K. Ishikawa, N. Nukaga and H. Funakubo, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Epitaxial $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films and Their Crystal Structure", Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol. 38(3), pp L258-L260, 1999.
- [3] M. Noda, H. Sugiyama and M. Okuyama, "A Study on a Metal-Ferroelectric-Oxide-Semiconductor Structure with Thin Silicon Oxide Film Using $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Films Prepared by Pulsed Laser Deposition" Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol.38(9), pp 5432-5436, 1999.
- [4] T. Masuda, Y. Miyaguchi, K. Suu and S. Sun1, "Preparation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_9$ Ferroelectric Thin Films by RF Sputtering on Large Substrate", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39(9), pp 5460-5464, 2000.
- [5] K. Hironaka, C. Isobe, B.-K. Moon and S. Hishikawa, "Preparation of Ultra thin $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Films Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition Combined with a Modified Annealing Method " Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40(2), pp 680-686, 2001.
- [6] "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 77th ed. edited by D. R. Lide (CRC Press Boston, 1996)