

CF₄/Ar 플라즈마에 의한 BST 박막 식각 특성

Etching Characteristics BST Thin Film in CF₄/Ar Plasma

김동표*, 김창일*, 서용진**, 이병기***, 장의구*
(Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim, Yong-Jin Seo, Byeong-Ki Lee, Eui-Goo Chang)c-

Abstract

In this study, (Ba,Sr)TiO₃ (BST) thin films were etched with a magnetically enhanced inductively coupled plasma(MEICP). Etching characteristics of BST thin films including etch rate and selectivity were evaluated as a function of the etching parameters such as gas mixing ratio, rf power, dc bias voltage and chamber pressure. The maximum etch rate of the BST films was 1700 Å/min at Ar(90)/CF₄(10), 600 W/350 V and 5 mTorr. The selectivity of BST to PR was 0.6, 0.7, respectively. To analyze the composition of surface residue remaining after the etching, samples etched with different CF₄/Ar gas mixing ratio were investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). From the results of XPS and SIMS, there are chemical reaction between Ba, Sr, Ti and C, F radicals during the etching and remained on the surface.

Key Words: FRAM, BST, Etching, Ar/CF₄, MEICP, XPS

1. 서론

최근에 IT 산업의 발달에 인하여 대용량의 멀티미디어 정보들이 인터넷을 통하여 활발히 교류되고 있어서 고성능의 개인용 컴퓨터와 개인 휴대 기기의 고 기능화를 위하여 고속의 데이터 처리를 위한 고 집적 DRAM(dynamic random access memory)에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 256M 나 1G 이상의 DRAM 소자를 고 집적화 하기 위하여 3차원적 셀을 가지는 트랜지스터와 캐패시터 구조와 전하 저장전극의 표면에 poly-Si 반구형 형상 (hemispherical shaped grains: HSG)를 형성하여 유효면적을 증가시킴으로서 축전용량을 증가시키는 등 여러 형태의 메모리 셀 구조들이 제시되었으나, 제조 공정의 용이성, 안정화 및 신뢰성에서 stack 구조의 메모리 셀 구조가 유리하다. 그러므로, 캐패시터 재료로 산화막이나 질화막보다 유전상수가 큰 TiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, SrTiO₃ 와 BST((Ba,Sr)TiO₃) 등과 같은 고유

전을 박막에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [1-2]. 그러나, 고유전을 박막의 제작과 그 특성의 해석에 대하여 많은 연구 문헌들이 있지만, 이들의 미세 가공 기술에 대한 연구 문헌은 거의 없다[3-4]. 따라서, 본 연구에서는 자장 강화된 유도결합 플라즈마 식각 장비와 산화막의 식각에 많이 이용되는 CF₄/Ar 혼합 가스 플라즈마를 이용하여 BST 박막을 식각하였다.

2. 실험방법

MEICP 장비와 Ar/CF₄의 가스 혼합비, RF 전력, 직류자기 바이어스 전압과 반응로의 압력의 변화에 따른 BST 박막의 식각 속도와 마스크 물질에 대한 식각 선택에 대하여 관찰하였다. 가스 혼합비의 변화가 BST 박막의 식각에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Ar/CF₄ 플라즈마를 OES(optical emission spectroscopy) 이용하여 F 라디칼과 Ar 이온의 밀도를 변화를 관찰하였고, 식각 전후의 BST 박막 표면에서의 화학 결합 상태의 변화를 규명하기 위하여 식각 전후의 시료 표면에 대하여 XPS 분석을 하였다. 이때 사용된 장비는 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL이었고, 250 watts의 Al K α (1486.6 eV) 방사를 사용하였다. XPS 분석 결과를

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

** 대불대학교 전기공학과

*** 인천기능대학 전기계측제어과

비교하기 위하여 CAMECA IMS6F SIMS로 mass 분석을 수행하였다. BST 박막의 식각 프로파일을 SEM(secondary electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 식각 속도

그림 1은 Ar/CF₄ 가스의 혼합비에 따른 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각 속도와 마스크 물질인 SiO₂와 PR(photoresist)에 대한 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때 코일의 rf power/dc bias voltage는 600 W /-300 V, 반응로의 압력은 10 mTorr로 고정 시켰다.

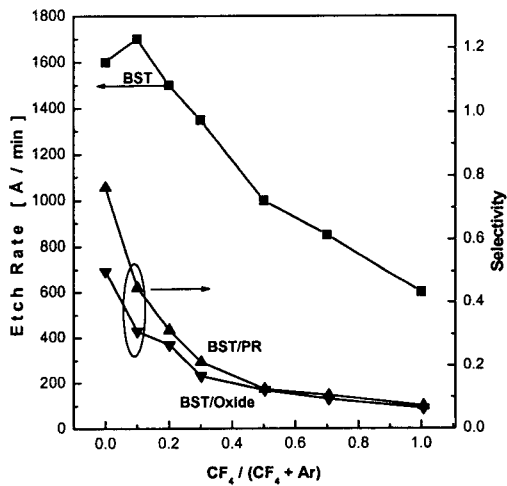


그림 1. Ar/CF₄의 혼합비에 대한 BST 박막의 식각속도 및 마스크 물질에 대한 식각 선택비.

Ar의 양이 증가할수록 (Ba,Sr)TiO₃의 식각속도는 높아지고, SiO₂ 과 PR에 대한 선택비도 좋아졌다. Ar(90)/CF₄(10)의 조건에서 (Ba,Sr)TiO₃의 식각속도는 1700 A/min으로 가장 높았다. 이때, BST와 PR의 식각 선택비는 0.45이고, BST와 SiO₂의 식각 선택비는 0.31이었다. 따라서 본 실험에서는 BST 박막의 식각 마스크 물질로 PR이 더 적당한 것으로 판단되어 진다. 이 결과에 나타난 바와 같이 BST 박막은 F 라디칼과의 반응에 의한 화학적 식각 보다 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과에 의하여 효과적으로 식각되기 때문인 것으로 사료된다.

위의 결과로부터 다양한 식각 변수에 대한 BST 박막의 식각 실험에서는 가스의 혼합비를 Ar(90)/

CF₄(10)으로 고정하였다.

그림 2는 코일의 rf power의 변화에 대한 BST의 식각속도 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때, 가스혼합비 Ar(90)/ CF₄(10), 하부의 dc bias 전압은 300 V, 반응로 압력은 10 mTorr로 고정하였다. RF 전력이 증가함에 따라 BST 박막의 식각 속도가 증가함을 나타내고 있다. 이는 RF 전력이 증가함에 따라 BST 박막을 식각할 수 있는 Ar 이온 및 F 라디칼의 농도가 증가하여 그림 2와 같은 결과가 나타난다고 사료된다. BST에 대한 PR 및 SiO₂의 식각 선택비는 많은 변화가 없음을 나타낸다. 이는 증가된 Ar 이온과 F 라디칼에 의하여 PR과 SiO₂의 식각 속도도 같은 경향으로 증가하였기 때문이라 판단된다. 위의 결과로부터 F 라디칼의 화학적 반응이 Ar 이온의 스퍼터링 효과에 도움을 주어 BST의 식각 속도가 증가하였다고 사료된다.

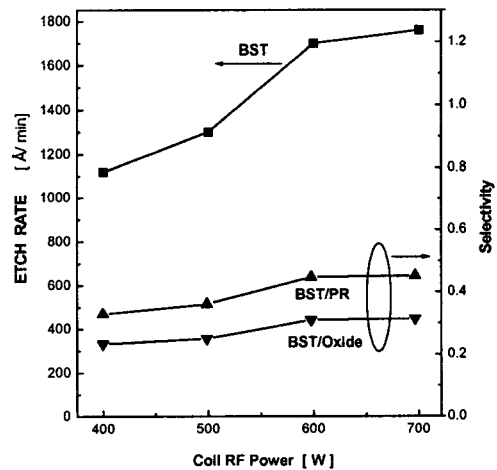


그림 2. RF 전력의 변화에 대한 BST 박막의 식각속도 및 마스크 물질에 대한 식각 선택비.

그림 3은 직류 바이어스 전압을 200-350 V로 변화 하였을때의 BST 박막의 식각속도 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 rf 전력은 600 W, 반응로 압력은 10 mTorr, 가스혼합비는 Ar(90):CF₄(10)으로 고정시켰다. 직류 바이어스 전압이 증가함에 따라 BST의 식각 속도가 증가함을 보인다. 직류 바이어스 전압이 증가하면 Ar 이온들이 웨이퍼로 향하는 운동 에너지가 증가하게 되고, 스퍼터링 효과가 증가하게 되어 식각 속도가 증가하는 결과를 보인다고 생각되어 진다. PR 및 SiO₂에 대한 BST의

식각 선택비는 크게 변화하지 않음을 나타내는데, 이는 직류 바이어스가 증가함에 따라 이온 스퍼터링 효과의 증가로 인하여 PR과 SiO₂막의 식각 속도가 증가한 결과라고 생각되어 진다.

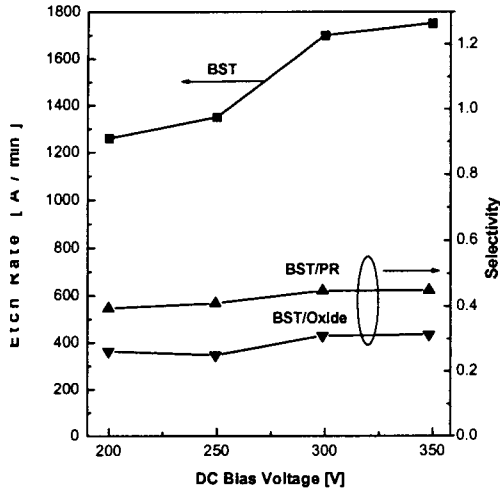


그림 3. 하부의 dc-bias 전압의 변화에 대한 BST 박막의 식각 속도 및 마스크 물질에 대한 식각 선택비.

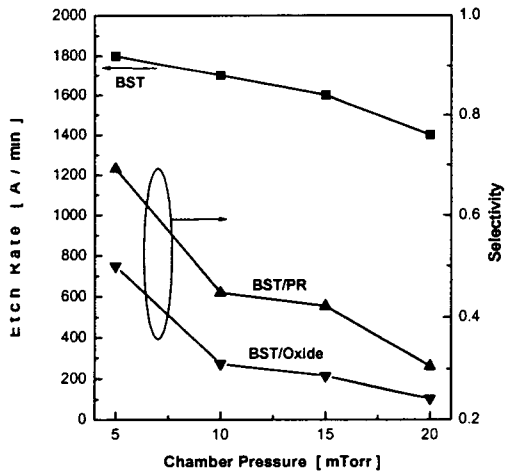


그림 4. 반응로 압력변화에 대한 BST박막의 식각속도 및 마스크 물질에 대한 식각 선택비.

그림 4는 반응로의 압력을 5-10 mTorr로 증가하였을 때 BST 박막의 식각 속도 및 마스크 물질에 대한 식각 선택비를 나타내는 것이다. 반응로의 압력이 낮아질수록 BST의 식각 속도는 증가하고, 또

한 PR 및 SiO₂에 대한 BST 박막의 선택비는 증가함을 나타내고 있다. 반응로의 압력이 낮아지면 Ar 이온의 평균자유행정이 길어지고 Ar 이온끼리의 충돌에 의한 운동에너지 손실이 감소되기 때문에 Ar에 의한 스퍼터링 효과가 증가함을 알 수 있다. 따라서 BST 박막의 식각 속도가 증가한다고 사료된다. 또한 반응로의 압력이 감소함에 따라 PR 과 SiO₂에 대한 BST의 식각 선택비가 커지는 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 BST 박막을 식각하는데 있어서 PR 및 SiO₂의 박막보다 스퍼터링 효과가 더 많이 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

3.2 OES 분석결과

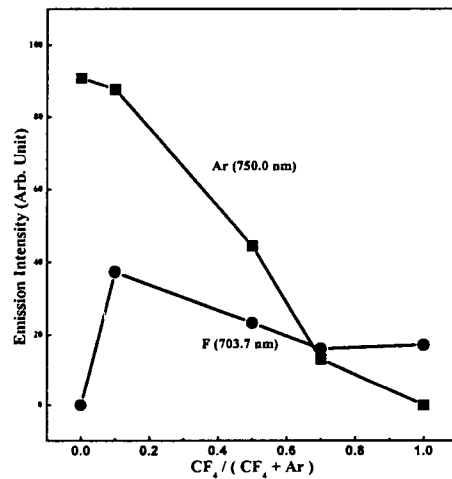
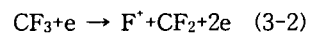
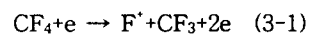


그림 5. OES를 이용한 CF₄/Ar 가스 혼합비에 따른 F와 Ar의 광 방출 세기

CF₄/Ar 가스 혼합비의 변화에 대한 BST 박막의 식각 특성을 알아보기 위하여, F 라디칼과 Ar이온의 밀도를 가스 혼합비를 변화시키면서 OES를 이용하여 측정하였다. 그림 5는 가스 혼합비에 따른 F (703.7 nm)와 Ar (750.4 nm)의 방출 세기를 나타낸 것이다. Ar이 첨가됨에 따라 F 양이 순수 CF₄ 플라즈마에서 보다 F의 방출 세기가 크게 나타나고 있다. 이는 Ar이 첨가됨에 따라서 CF₄가 식 (3-1)과 (3-2) 과 같은 반응에 의하여 F의 양이 증가하기 때문이라 사료된다[5].



3.3 XPS 분석결과

그림 6은 Ar/CF₄ 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막 표면의 wide scan 스펙트럼을 보인 것이다. BST를 구성하는 성분인 Ba, Sr, Ti과 O 원소와 식각종인 F 원소가 검출되었다. 그림 6을 살펴보면 CF₄ 가스를 첨가함에 따라서 F 피크가 나타나고 있다. Sr 3d 피크를 확대하여 보면, F 라디칼이 결합한 Sr-F 결합을 확인 할 수 있다. 이 결과로부터 F 라디칼이 Ba 또는 Sr과 결합을 하고, 식각 부산물들의 용점이 높아서 식각된 시료의 표면에 남아 있기 때문에 사료된다 [6].

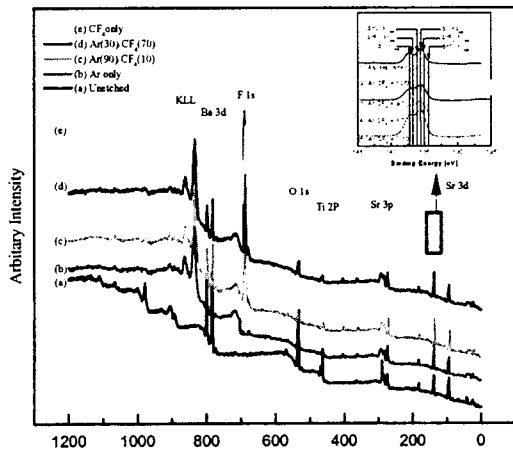


그림 6. Ar/CF₄ 가스비 혼합비의 변화에 대한 식각 전후의 BST 박막 표면에서의 XPS wide scan

3.3 질량 분석결과

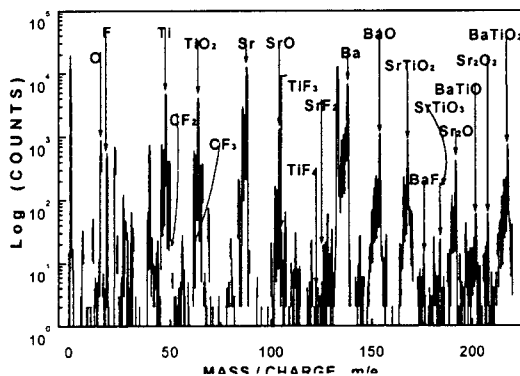


그림 7 Ar(90)/CF₄(10)에서 식각된 BST 표면을 SIMS를 이용한 질량 분석 결과

그림 7은 Ar(90)/CF₄(10) 조건에서 식각된 BST 박막의 표면에 대하여 SIMS 분석을 한 결과이다. BST 박막은 BaO, Ba-Ti-O, SrO, Sr-Ti-O 등이나, TiO₂, TaF₂, SrF₂, TiF₃, TiF₄의 형태로 결합하고 있음을 확인하였고, Ba, Sr, Ti의 원소들이 F과 결합하지 못하고 스퍼터링에 의하여 제거되는 경우도 존재할 것으로 예상된다. 또한 CF₄가 전자들과의 충돌에 의하여 분리된 CF₃와 CF₂ 형태의 결합도 함께 검출되었다.

4. 결론

BST 박막의 최대 식각 속도는 1700 Å/min이었으며, BST와 PR, SiO₂와의 식각 선택비는 각각 0.7, 0.5이었다. RF 전력이 클수록, 직류전압이 클수록, 반응물의 압력이 작을수록 그리고, Ar에 작은 양의 CF₄가 첨가되었을 때 BST 박막의 식각 속도는 증가하였다. 이 결과로부터 BST 식각에서 F에 의한 화학적인 반응의 도움을 받아서 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 증대되어 BST의 식각 속도가 증가함을 알 수 있었다. XPS와 SIMS 분석결과, Ba과 Sr의 경우, F 라디칼과 반응을 하고 있지만, BaF_x와 SrF_x의 비휘발성 때문에 표면에 남아있었고, Ti의 경우에는 Ti는 Ar에 의한 스퍼터링의 도움으로 Sr-Ti-O나 Ba-Ti-O의 결합이 끊어지고 F 라디칼과의 화학반응을 통해 비교적 높은 휘발성을 가진 TiF₄의 형태로 식각이 된다고 생각되며, 이때 Ar에 의한 스퍼터링의 도움을 받는다는 것을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] 박종우, 전기전자재료학회지, 제 7권, 제 2호, 157 (1994)
- [2] 박종우, 이강운, 전자공학회지, 제 27권, 제 3호, 255 (2000)
- [3] 민병준, 김창일, 전기전자재료학회 논문지, 제13권, 제12호, 996 (2000)
- [4] Seung-Bum Kim, Chang-II Kim, Eui-Goo Chang, Geun-Young Yeom, J. Vac. Sci. Technol. A, 17(4). 21561 (1999)
- [5] A. Tserepi, W. Schwarzenbach, J Derouard, N. Sadeghi, J. Vac. Sci. Technol. A, 15(6). 3120 (1997)
- [6] "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 77th ed. edited by D. R. Lide (CRC Press, Boston, 1996)