

## CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마 내 Cl<sub>2</sub>첨가에 의한 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막의 식각 특성

### Etching Characteristics of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Film with adding Cl<sub>2</sub> into Ar/CF<sub>4</sub> plasma

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

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

#### Abstract

SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films were etched at high-density Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar in inductively coupled plasma system. The chemical reactions on the etched surface were studied with x-ray photoelectron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry. The etching of SBT thin films in Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar were chemically assisted reactive ion etching. The maximum etch rate was 1060 Å/min in Cl<sub>2</sub>(20)/CF<sub>4</sub>(20)/Ar(80). The small addition of Cl<sub>2</sub> into CF<sub>4</sub>(20)/Ar(80) plasma will decrease the fluorine radicals and the increase Cl radical. The etch profile of SBT thin films in Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar plasma is steeper than in CF<sub>4</sub>/Ar plasma.

**Key Words:** SBT, Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar plasma, XPS, SIMS.

#### 1. 서론

최근 반도체 제조에서의 주요 관심은 각각의 칩에 많은 기능을 첨가하고, 빠른 속도의 칩 제조 공정의 개발과 반도체 소자의 제조 가격을 저렴화 하는 것이다. 많은 기능과 반도체 소자의 제조 가격을 줄이기 위하여서는 한 개의 칩에 많은 메모리 셀을 집적화 시키는 것이다. 고밀도 집적화를 위하여 높은 유전상수를 가진 물질을 이용하여 캐패시터의 크기 축소하는 방법이 거의 현실화되고 있다. 높은 유전 상수를 가지는 물질로는 BST, SBT와 PZT등이 개발되었다. 이들 물질의 성장 방법과 그 전기적 물리적 특성은 여러 연구를 통하여 상용화가 가능하게 되었지만, feature 사이즈를 정밀하게 조절할 수 있는 플

라즈마 식각 공정의 개발은 거의 이루어지고 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 Cl<sub>2</sub> 가스를 Ar/CF<sub>4</sub> 플라즈마에 첨가하였고, SBT 박막을 ICP 식각 장비를 이용하여 식각 하였다. 식각 특성을 평가하기 위하여 가스의 혼합비를 변화하면서 식각 속도와 secondary electron microscopy (SEM) 이용하여 Cl<sub>2</sub> 가스 첨가 전후의 식각 형상을 관찰하였다. 식각된 시료 표면에서의 화학 결합 상태를 관찰하기 위하여 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 와 secondary ion mass spectrometry (SIMS) 분석을 하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 비저항 0.85~1.15Ω·cm 의 (100) p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 6000Å의 SiO<sub>2</sub>층을 성장하였다. 전극과 SiO<sub>2</sub>층의 접착력을 강화하기 위하여 1000Å의 Ti층이 증착 되었다. 그 위에 1000Å의 Pt가 스퍼

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

터링 방법으로 증착 된 뒤, 2000Å의 SBT 박막은 MOD방법으로 성장하였다. SBT의 박막은 전구체로 Strontium 2-ethylhexanoate, Bismuth 2-ethylhexanoate, tantalum ethoxide, 용매로 xylene을 사용하였다. Sr: Bi: Ta의 몰 비율이 0.8:0.4:2.0인 혼합 용액은 Pt 위에 spin-coating 된 후, hot plate 위에서 400°C 에서 10분 동안 pre-baking 하였다. Pre-baking 된 SBT 박막은 O<sub>2</sub> 분위기 아래에서 10분 동안 800°C에서 열처리하였다. 이와 같이 준비된 시료는 SBT/Pt /Ti /SiO<sub>2</sub>/Si 구조이다.

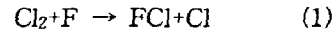
본 실험에 사용된 ICP 식각 장비는 플라즈마의 발생과 dc-self bias를 위하여 13.56 MHz의 rf가 각각 상·하부의 전극에 인가되었다. SBT 박막은 Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>(20)/Ar(80) 플라즈마와 ICP 식각 장비를 이용하여 식각 하였다. Ar/CF<sub>4</sub> 플라즈마에 Cl<sub>2</sub> 가스 첨가 영향을 관찰하기 위하여, Cl<sub>2</sub>가스를 첨가하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 PR에 대한 선택비를 측정하였다. 이때, SBT 박막의 CF<sub>4</sub>/Ar 가스의 혼합비는 20:80으로 고정하였다. 다른 식각 공정 변수는 600 W의 rf power, -200 V의 dc-bias 전압, 15 mTorr의 반응로의 압력으로 고정하였다. 식각 특성을 평가하기 위하여 가스의 혼합비를 변화하면서 식각 속도와 secondary electron microscopy (SEM) 이용하여 Cl<sub>2</sub> 가스 첨가 전후의 식각 형상을 관찰하였다. 식각 속도는 Tencor α-step surface profiler를 이용하여 측정하였다. 식각 된 SBT 박막 표면에서의 화학 반응의 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS로 수행하였다. 에너지원으로는 250 W Mg Ka (1253.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 Ep=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<sup>+</sup> 이온이 사용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 식각 속도

그림 1은 Cl<sub>2</sub>가스를 CF<sub>4</sub>(20)/Ar(80) 플라즈마에 첨가하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 PR의 식각 선택비를 나타내고 있다. Cl<sub>2</sub> 0%에서 20%까지 증가 하였을 때, SBT의 식각 속도는 980Å/min에서 1060Å/min 증가하였다. Cl<sub>2</sub> 가스가 20% 이상 증가하면서, SBT의 식각 속도는 960Å/min로 감소하였다. PR에 대한 SBT의 식각 선택비는 계속 감소하였다. 그림 1에 나타난 것과 같이 Cl<sub>2</sub>

가스량이 0%에서 20%까지 증가함에 따라 SBT의 식각 속도가 증가하였으나, Cl<sub>2</sub> 가스량이 20% 이상 증가하였을 때, SBT의 식각 속도가 감소하였다. 이는 Cl<sub>2</sub> 가스가 20%까지 증가함에 따라서, 다음의 반응에 의하여



Cl 라디칼이 Cl<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에서 보다 증가하였고, 이 증가된 Cl 라디칼에 의하여 SBT 박막이 chemically assisted reactive ion etching mechanism에 의하여 식각 속도가 향상되었다고 사료된다.

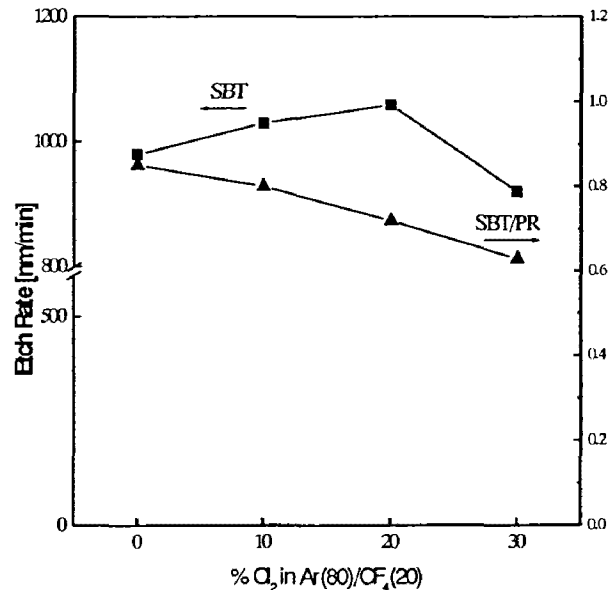


그림 1. CF<sub>4</sub>(20)/Ar(80) 플라즈마에 Cl<sub>2</sub> 첨가에 따른 SBT의 식각 속도 변화와 PR에 대한 SBT 박막 식각 선택비의 변화. (RF power 600 W, dc-bias 전압 -200 V, 반응로의 압력 15 mTorr)

#### 3.2 XPS 분석결과

그림 2는 Cl<sub>2</sub>가스를 CF<sub>4</sub>(20)/Ar(80) 플라즈마에 첨가하면서 식각 한 SBT 표면에서 추출한 XPS wide spectra이다. SBT 박막을 구성하는 Sr, Bi, Ta과 O 피크들과 식각 가스인 F이 검출되었다. 그림 2(a)와 (b) 비교하면, Cl<sub>2</sub> 가스가 첨가되었을 경우 Sr과 F 피크들의 세기가 감소하였다. 이 결과는 위에서 언급한 바와 같이 식 (1)과 (2)의 반응에 의하여 F 라디칼의 양이 감소하였고, 반면에 Cl 라디칼의 양이 증가하였다. Cl 라디칼과 F 라디칼이 Sr 원자와 반

용을  $SrF_2$  보다 상대적으로 boiling point가 낮은  $SrCl_2$ 가 SBT 박막 표면에 형성되었고, 이 식각 부산물이 Ar의 이온 충격에 의하여 효과적으로 제거되었다고 사료된다.  $Cl_2$  가스가 첨가된 그림 2(b)에서 Bi peak의 세기가 증가하고 있다. 이 결과는  $Bi_2O_3$ 가 Ar이온의 충격으로 Bi와 O 결합이 분리되고, Bi 원소가 식각 가스인 F과 Cl 화학 반응을 하였고,  $BiF_5$ 의 boiling point가  $BiCl_3$  보다 낮기 때문에 판단된다. 그림 2(B)에서 Cl peak이 나타나고 있지 않다. 이는 Cl이 F또는 SBT의 구성 원소들과 반응을 하여 제거되었기 때문에 식각된 SBT 박막의 표면에서 거의 검출되지 않았다.

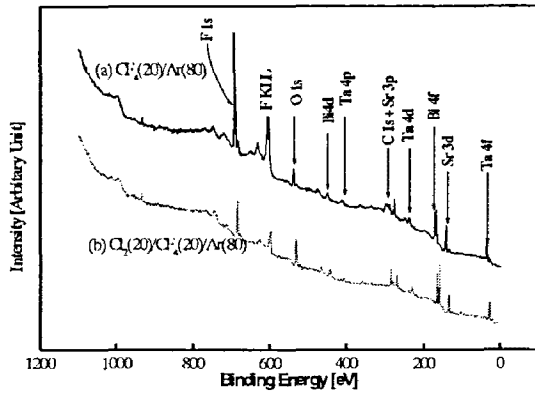


그림 2.  $Cl_2$  가스 혼합비에 따라 식각 된 SBT 박막 표면에서 추출한 XPS wide scan 스펙트럼 (a)  $CF_4(20)/Ar(80)$  (b)  $Cl_2(20)/CF_4(20)/Ar(80)$ .

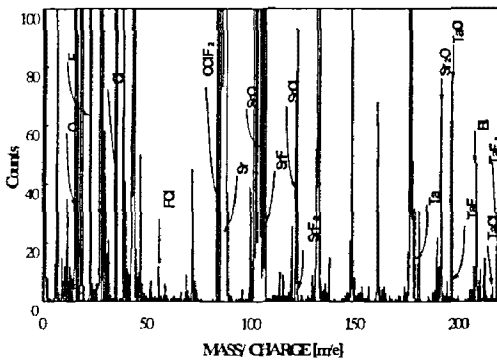


그림 3.  $Cl_2(20)/CF_4(20)/Ar(80)$  가스 플라즈마로 식각 한 SBT 박막표면에서 추출한 SIMS를 이용한 질량 분석 결과.

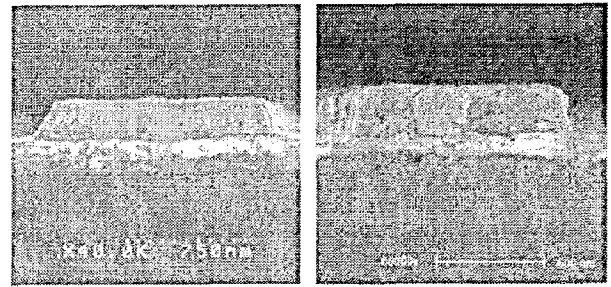
### 3.3 질량 분석결과

그림 3은  $Cl_2(20)/CF_4(20)/Ar(80)$  가스 플라즈마로 식각 한 SBT 박막 표면에서 추출한 질량 분석 결

과를 나타내고 있다. 그림 3에서 SBT 박막을 구성하는 Sr, Bi, Ta과 O 과 식각 가스들과 반응을 한 식각 부산물인 Sr-Cl, Ta-Cl, Sr-F, Ta-F 같은 화합물이 검출되었다. 이는 XPS 분석결과에서 관찰한 것 봐와 같이 SBT의 구성원소가 식각 가스와 화학 반응을 하고 있음을 검증하였다.

### 3.4 SEM 결과

그림 4는 가스 혼합비에 따라 식각 된 SBT 박막의 식각 단면 사진을 SEM을 이용하여 측정한 결과이다. 그림 4(a) 와 (b)에 나타난 바와 같이 두 개의 시료 표면이 깨끗하였고, 식각 기울기는  $Cl_2$ 가 첨가됨에 따라서 약  $65^\circ$  에서  $80^\circ$  로 향상되었다.



(a) (b)

그림 4. (a)  $CF_4(20)/Ar(80)$  (b)  $Cl_2(20)/CF_4(20)/Ar(80)$  가스 혼합비에 따라 식각 된 SBT 박막의 식각 단면 사진

## 4. 결론

본 논문에서는 SBT 박막의 식각 특성과 식각 후 SBT 박막 표면의 변화를 연구하기 위하여, SBT 박막을 ICP 식각장비와  $Cl_2/CF_4/Ar$  가스 플라즈마를 이용하여 식각하였다.  $Cl_2$ 가 20%인 경우에, SBT의 식각 속도는  $1080 \text{ \AA}/\text{min}$ 이고,  $Cl_2$  가스양이 20%이상 증가하였을 때 SBT의 식각 속도가 감소하였다. 이 결과는  $Cl_2$  가스의 첨가가 SBT 박막의 식각에 영향을 미치며, SBT 표면은 Ar 이온에 의해 금속원자와 산소원자간의 복잡한 결합이 깨어져 M(Sr, Bi, Ta)-O의 형태로 떨어져나간다. 그러나, 금속-산소 결합보다 금속-불소 또는 염소의 결합 즉, M(Sr, Bi, Ta)-F 또는 Cl의 결합이 있을 때, 그 스퍼터링 효과는 더 큰 것으로 추정된다. 그리고, SEM을 이용한 식각 단면 분석 결과에서  $Cl_2$ 가스를 첨가한 경우 식각 기울기가 약  $65^\circ$  에서  $80^\circ$  로 향상되었다.

### 참고 문헌

- [1] 서정우, 이원재, 유병곤, 장의구, 김창일, 전기전자재료학회논문지, 제 13권 3호, 183 (2000)
- [2] 김창일, 김동표, 민병준, “강유전체 및 전극 재료의 식각 기술 동향”, 한국전기전자재료학회, Vol.13 No.4 ,pp.33, 2000.
- [3] 안태현, 서용진, 김창일, 장의구, “ 고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구”, 전기전자재료학회, Vol 13, No 3, pp.188-192, 2000.
- [4] 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)
- [5] S. B. Desu, D. P. Vijay, X. Zhang, and B. He, Appl. Phys. Lett. 69, 1719 (1996).
- [6] J. K. Lee, T. Y. Kim, I. Chung, and S. B. Desu, Appl. Phys. Lett. 75, 334 (1999)
- [7] Seung-Bum Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, Geun-Young Yeom, J. Vac. Sci. Technol. A, 17(4). 21561 (1999)
- [8] Brian Chapman, “ Glow Discharge Process, Wiley inter science, New York, 1980.