Ar/CF_4 고밀도 플라즈마에서 $(Ba,Sr)TiO_3$ 박막의 식각 메카니즘

論 文
49C-5-2

The Etching Mechanism of $(Ba,Sr)TiO_3$ Thin Films in Ar/CF_4 High Density Plasma

金 承 範* · 金 昌 日**
(Seung-Bum Kim · Chang-Il Kim)

Abstract - $(Ba,Sr)TiO_3$ thin films were etched with a magnetically enhanced inductively coupled plasma (MEICP) at different CF_4/Ar gas mixing ratios. Experimental was done by varying the etching parameters such as rf power, dc bias and chamber pressure. The maximum etch rate of the BST films was 1800 Å/min under $CF_4/(CF_4+Ar)$ of 0.1, 600 W/350 V and 5 mTorr. The selectivity of BST to Pt and PR was 0.6, 0.7, respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results show that surface reaction between Ba, Sr, Ti and C, F radicals occurs during the $(Ba,Sr)TiO_3$ etching. To analyze the composition of surface residue after the etching, films etched with different CF_4/Ar gas mixing ratio were investigated using XPS and secondary ion mass spectroscopy (SIMS).

Key Words : Plasma Etching, Ferroelectric, BST, XPS, SIMS

1. 서 론

최근 정보 통신의 발달로 인하여 반도체 소자의 직접화 및 소형화가 급속히 가속화되고 있다. 또한 컴퓨터의 급속한 발달에 의한 메모리의 대용량화 때문에 1G-bit급의 DRAM (Dynamic Random Access Memory)의 필요성에 직면하게 되었다. 1G-bit급 DRAM을 실현하기 위하여 소자의 커패시터 크기가 감소하여야 한다. 그러므로, 커패시터 유전물질의 유전상수 값이 큰 물질을 사용하거나 유전체 박막의 두께를 얇게 해야만 한다. 그러나 박막의 두께를 얇게 하는 데는 물리적인 한계에 이르렀기 때문에 1G-bit급 DRAM 커패시터용으로 $(Ba,Sr)TiO_3$, $Pb(Zr,Ta)O_3$, $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$, $SrBi_2Ta_2O_9$ 등과 같이 유전상수가 높은 물질을 사용하여야 한다. 이 물질들 중에서 BST는 DRAM의 동작온도에서 상유전성을 나타내므로 강유전체의 분극 반전에 따른 열화 및 그에 따른 피로현상을 억제시킬 수 있고 낮은 누설전류로 DRAM의 재충전 특성을 개선시킬 수 있는 장점이 있다 [1,2]. 1G-bit급 DRAM을 제작하기 위하여 커패시터용 유전물질인 BST 박막의 패턴이 반드시 건식식각에 대한 연구가 필요하다. 그러나, BST 박막의 식각이 용이하지 않고 또한 이에 대한 연구가 활발히 수행되고 있지 않은 실정이다. 따라서 본 논문에서는 Ar/CF_4 플라즈마를 이용하여 BST박막을 식각하였고, BST 박막의 식각 메카니즘을 규명하였다.

* 正 會 員 : 現代電子産業(株) 메모리研究所 研究員
** 正 會 員 : 中央大 電子電氣工學部 助敎授 · 工博
接受日字 : 1999年 10月 19日
最終完了 : 2000年 4月 4日

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 0.85-1.15 Ωcm 의 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실제의 DRAM용 커패시터와 같은 구조를 갖도록 하부 전극으로 Pt를 사용하였다. 그러므로, 시료의 수직 구조는 BST/Pt/Ti/TEOS/Si 이다. 먼저 기판을 1 : 4의 H_2SO_4 : H_2O_2 및 10 : 1의 H_2O : HF 용액과 탈이온수 (deionized water) 로 세척한 후 420 ℃에서 SiH_4 및 O_2 가스를 사용한 저압화학증착법 (LPCVD : low pressure chemical vapor deposition)으로 6000Å의 TEOS (tetraethyl orthosilicate) 막을 증착하였다. TEOS막을 증착 시킨후 Pt 박막의 점착력을 좋게 하기 위하여 1000Å의 Ti막을 스퍼터 증착하였다. Ti막 위에 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 Pt 타겥(target)을 사용하여 2000Å 두께의 Pt 박막을 스퍼터링하여 시료를 제작하였다. Pt막을 증착 후 $(Ba,Sr)TiO_3$ 박막이 5인치 $(Ba_{0.5},Sr_{0.5})TiO_3$ 세라믹 single target을 사용하여 rf Anelva SPF-201B 스퍼터 시스템에 의하여 증착 되었다. $(Ba,Sr)TiO_3$ 박막의 증착은 80% Ar과 20% O_2가스 조성으로 10 mTorr 압력에서 수행되었다.

이와 같이 준비된 BST박막을 MEICP (magnetically enhanced inductively coupled plasma)에서 식각을 하였다. Ar/CF_4의 다양한 혼합비와 Coil의 rf power, 기판의 dc-bias 전압 및 반응로의 압력에 따른 식각특성에 관하여 실험하였고, 이에 대한 식각 메카니즘을 규명해 보기 위해서 식각 전후의 BST박막의 표면에 대하여 XPS (x-ray phtoelectron spectroscopy) 를 이용하여 연구하였다. Ar과 CF_4의 혼합비를 변화하여 식각하였을 때 각각 원소들에 대한 상대적인 비를 구하였고, 어떤 효과에 의해서 각각의 원소들이 식각되는지를 분석하였다. 이때 사용된 장비는 VG Scientific사의

ESCALAB 220-IXL이었고, Al-K α(1486.6eV)의 방사(radiation)를 하였다. XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 CAMECA IMS6F SIMS로 질량분석을 수행하였다. SIMS 원으로는 1.11 kV와 10.68~10.92 nA의 Cs^+ 이온이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BST 박막의 식각률 및 선택비

그림 1은 Ar/CF_4 가스의 혼합비에 따른 BST 박막의 식각률과 식각 마스크 물질로 사용한 SiO_2와 PR(photoresist)의 선택비 및 하부 전극인 Pt의 선택비를 나타낸 것이다. 이때 코일의 rf power/dc-bias voltage 는 600 W/-300 V, 반응로의 압력은 10 mTorr로 고정 시켰다. Ar의 비율이 높을수록 BST의 식각속도는 높아지고, SiO_2 과 PR에 대한 선택비도 향상되었다. CF_4/(Ar+CF_4)가 0.1인 조건에서 BST의 식각속도는 1700 Å/min으로 가장 높았다. 이와 같은 경향은 BST의 식각에서 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 더욱 우세하게 작용하기 때문인 것으로 판단된다[3,4]. 이 결과에 나타나듯이 BST를 식각하는데 있어서 스퍼터링과 F 에 의한 화학적인 식각에 의해서 더욱 효율적으로 식각이 됨을 알 수 있다. CF_4/(Ar+CF_4)가 0.1인 조건에서 BST와 PR의 선택비는 0.45이고, BST와 SiO_2의 선택비는 0.31이었다. 따라서 본 실험에서는 BST식각 마스크 물질로는 PR이 더 적당한 것으로 판단되어 진다. BST와 Pt의 선택비는 Ar의 첨가비가 높을수록 낮아짐을 나타내는데, 이는 Ar 스퍼터링 효과가 BST의 식각보다 Pt의 식각에 더욱 많이 작용한다는 것을 의미한다. 이 실험을 통해서 최적화 된 가스의 혼합비를 CF_4/(Ar+CF_4)=0.1로 결정하였다.

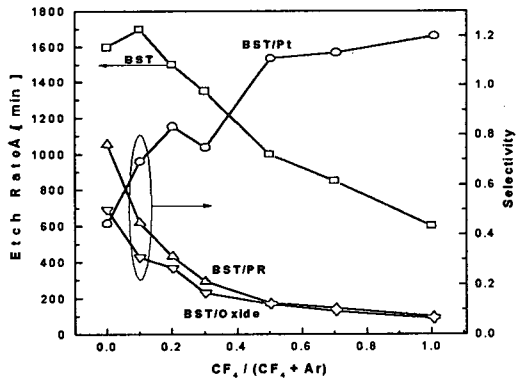

그림 1 Ar/CF_4의 혼합비에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비.
Fig. 1 The etch rate of BST and selecticity of BSt to Pt, SiO_2 and PR at different CF_4/(Ar+CF_4) gas maxing ratios

그림 2는 CF_4/(Ar+CF_4)=0.1, 하부의 dc bias 전압은 -300 V, 반응로 압력은 10 mTorr로 고정하였고, 코일의 rf power를 400-700 W 로 변화시키면서 BST의 식각률 및 선택비를 나타낸 것이다. rf power가 증가함에 따라 BST박막의 식각률이 증가하였다. 이는 power가 증가함에 따라 BST를 식각할 수 있는 Ar 이온 및 F 래디칼의 농도가 증가하여 식각률이 증가되었다고 판단된다. BST/Pt의 선택비는 rf power가 증가함에 따라 조금 감소함을 나타내었다. BST와 PR 및 SiO_2의 선택비는 변화가 없음을 나타내고 있다.

그림 3은 dc-bias 전압을 -200 V에서 -350 V로 변화시키면서 BST박막의 식각률 및 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 rf power는 600 W, 반응로 압력은 10 mTorr, CF_4/(Ar+CF_4)=0.1로 고정하였다. dc bias 전압이 증가함에 따라 식각률이 증가하고 있다. 이는 dc-bias 전압의 증가에 의하여 Ar 이온들이 웨이퍼로 향하는 운동 에너지가 증가하게 되고, 그 결과 스퍼터링 효과가 더욱 증가하게 되어 식각률이 증가하였다고 판단된다. dc-bias가 증가함에 따라 BST와 Pt, PR, SiO_2의 선택비는 크게 변화하지 않음을 나타내는데, Pt, PR과 SiO_2 식각에서도 스퍼터링의 효과가 증가하여 박막들의 식각률이 모두 증가하였기 때문이라 판단된다.

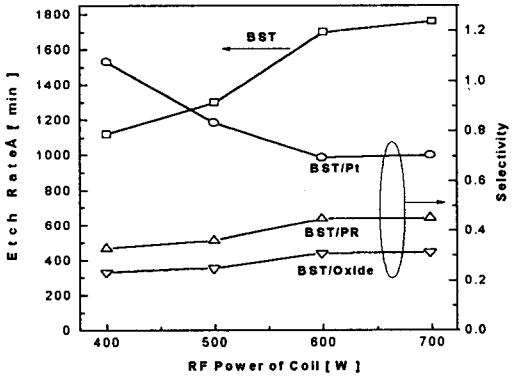

그림 2 RF power에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비
Fig. 2 The etch rate of BST and selectivity of BST to Pt, SiO_2 and PR at different rf powers

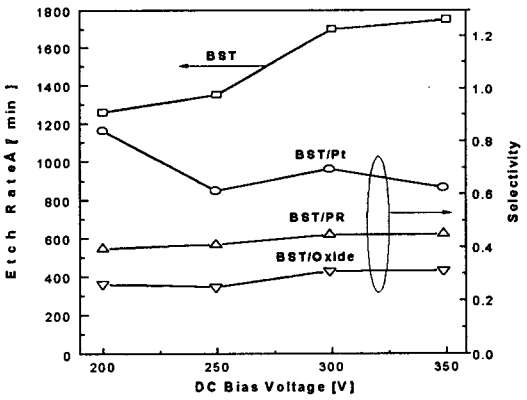

그림 3 dc-bias 전압에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비
Fig. 3 The etch rate of BST and selectivity of BST to Pt, SiO_2 and PR at different dc-bias voltages

그림 4는 반응로의 압력에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비를 나타내는 것이다. 이때의 코일의 rf power/dc-bias voltage 는 600 W/-300 V이고, CF_4/ (Ar+CF_4)=0.1로 고정하였다. 반응로의 압력이 낮아질수록 BST의 식각률은 증가하고, PR 및 SiO_2와의 선택비는 증가함을 나타내고 있다. 반응로의 압력이 낮아지면 Ar 이온의 평균자유행정이 길어

지고 Ar 이온끼리의 충돌에 의한 운동에너지 손실이 감소되기 때문에 Ar에 의한 스퍼터링 효과가 커짐을 알 수 있다. 따라서 BST박막의 식각률이 증가한다고 판단된다. 또한 반응로의 압력이 감소함에 따라 PR 과 SiO_2와의 선택비가 증가하는 결과는 BST박막을 식각하는데 있어서 PR 및 SiO_2의 박막보다 스퍼터링 효과가 더 많이 작용하기 때문인 것으로 판단된다. BST박막과 Pt박막과의 선택비는 반응로의 압력이 감소함에 따라 선택비가 감소하는 것은 스퍼터링 효과가 BST보다 PR의 식각에서 더욱 강하게 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

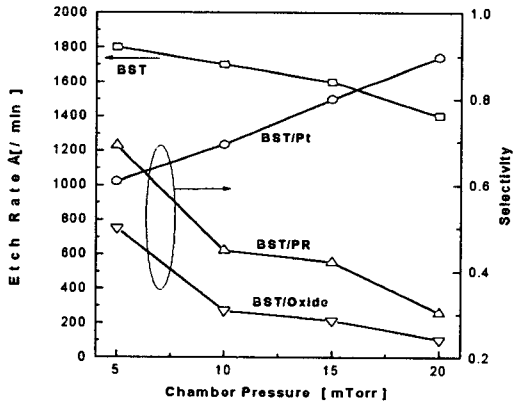

그림 4 반응로 압력에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비

Fig. 4 The etch rate of BST and selectivity of BST to Pt, SiO_2 and PR at different chamber pressures

3.2 XPS 분석

BST는 Ba, Sr, Ti 및 O와의 물질들이 페로브스카이트 구조를 이루고 있는 복합적인 화합물이다. 따라서 식각 메카니즘을 알기 위해서는 각각의 원소에 대한 식각 메커니즘을 분석하는 것이 중요한 의미를 가질 수 있다. 본 연구에서는 가스의 다양한 혼합비에 대한 각각의 물질에 대해서 XPS 분석을 통해서 각 원소에 대한 비교의 원소 비를 구하였다.

그림 5는 Ar/CF_4의 비를 다르게 하였을 때 Ba, Sr, Ti, O, C, F의 상대적인 원소 비를 구한 것이다. Ba과 Sr의 경우에는 CF_4가 70%일 때 가장 적은 퍼센트를 나타낸다. 이는 Ba 과 Sr은 F 래디컬과 화학적인 식각에 영향을 받았음을 의미하고, 또한 이때 Ar 이온에 스퍼터링의 도움을 받았다고 예상된다. Ti의 경우에는 CF_4를 많이 첨가할수록 원소비가 감소함을 알 수 있는데 이는 Ti를 식각 하는데 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과보다는 F과의 화학적인 식각이 더욱 효과적임을 알 수 있다. O 경우에는 CF_4가 70 %일 때 상대적으로 가장 적은 양을 나타내고 있는데 이는 O를 식각하기 위해서는 화학적인 식각이 더욱 효과적이고 또한 스퍼터링에 의한 도움을 받는 것으로 생각할 수 있다. F의 상대적인 원소비가 CF_4의 첨가 비를 100%한 것 보다 CF_4의 비율이 70 %에서 가장 많이 나타나는 것은 어느 정도 Ar이 첨가되었을 때 Ar이온과 CF_4가스의 충돌에 의해 서 C와 F를 분리시키고 F 래디컬을 생산하는데 도움을 주기 때문인 것으로 예상할 수 있다. CF_4의 비를 높게 해서 식각한 시료에서 F의 상대적인 양이 많은 것은 CF_4의 첨가율이 증가할수록 증가된 F 래디컬들이 Ba, Sr과 결합을 하지 못하고 그대로 BST 박막 표면에 남아 있기 때문이라고 판단된다. 식각 전의 시료에서 C 과 F의 상대적인 원소비가 높은 것은 XPS 분석을 수행하기 전에 공기 중에 약 24시간 정도 노출이 되었는데, 이것에 의한 오염의 결과라고 생각되어진다.

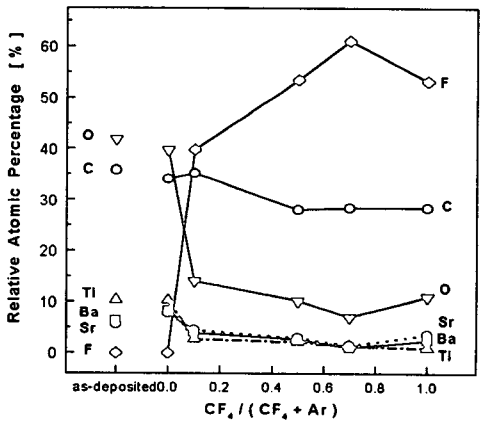

그림 5 Ar/CF_4의 다양한 혼합비에 따른 원소들의 상대적인 비

Fig. 5 The atomic percentage of BST surface etched with different CF_4/(Ar+CF_4) gas mixing ratios

Ba, Sr, Ti, O의 모든 경우에서 Ar이 30 % CF_4가 70 %에서 상대적인 양이 가장 적에 나타나는데 Ar이 90 %에서 BST박막이 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 남아 있기 때문으로 추정된다. 이를 제거하기 위해서는 Ar 이온에 의한 스퍼터링이 중요한 역할을 한다고 생각할 수 있다. 따라서 BST 박막을 식각하기 위해서는 스퍼터링이 중요하게 작용함을 알 수 있다.

이 결과를 통해서 알 수 있듯이 BST 박막의 식각률을 높이기 위해서는 스퍼터링 효과 뿐만 아니라, 식각가스와 Ba, Sr이 반응하여 더욱 휘발성질이 많은 화합물을 만들도록 하여야만 한다는 것을 알 수 있다. Sr의 경우 박막을 증착한 후에는 상대적으로 가장 적은 양을 나타내고 있다가 식각한 후에는 상대적으로 더욱 많은 양이 남아 있는 것을 알 수 있는데, 이 결과로 보아 BST 박막을 효율적으로 식각하기 위해서는 Sr의 식각을 보다 효율적으로 해야만 함을 알 수 있다. 이는 식각 가스를 Ar/Cl_2를 사용했을 때와 같은 결과임을 나타내고 있다[4].

3.3 SIMS 분석

BST 박막을 식각한 후에 SIMS를 이용한 질량분석을 하였다. Ar/CF_4 가스를 사용하여 BST 박막 식각시에는 Ar 이온에 의한 스퍼터링과 F 래디털에 의한 화학적인 효과가 서로 도움을 주어 BST 박막이 식각 된다는 것은 앞의 식각률과 상대적인 원소비에서 설명 하였다. BST 박막은 주로 물리적인 스퍼터링에 의하여 더욱 효과적으로 식각이 되지

만 F 래디칼과 Ba, Sr, Ti의 반응이 존재하고, 이들의 결합된 형태를 Ar 이온에 의한 스퍼터링으로 각각의 결합된 형태 (Ba-F, Sr-F, Ti-F)가 제거가 된다.

그림 6은 Ar/CF_4 = 9/1 조건에서 식각된 BST 박막의 표면에 대하여 SIMS 분석을 한 결과이고, 그림 7은 Ar/CF_4 = 5/5 조건에서 식각된 BST박막의 표면에 대하여 SIMS 분석을 한 결과이다. BST 박막은 BaO, Ba-Ti-O, Sr-O, Sr-Ti-O, TiO_2 등으로 결합하고 있음을 확인 할 수 있다. Ar 이온의 스퍼터링에 의하여 Ba-O, Sr-O, Ti-O, Ba-Ti-O, Sr-Ti-O의 결합을 끊고, Ba, Sr, Ti는 BaF_2, SrF_2, TiF_3, TiF_4의 형태로 결합하여 식각된다. Ba, Sr, Ti의 원소들이 F과 결합하지 못하고 스퍼터링에 의하여 제거되는 경우도 존재할 것으로 예상된다. F과 결합한 Ba, Sr의 경우에는 낮은 휘발성분으로 Ar 이온에 의한 스퍼터링의 도움을

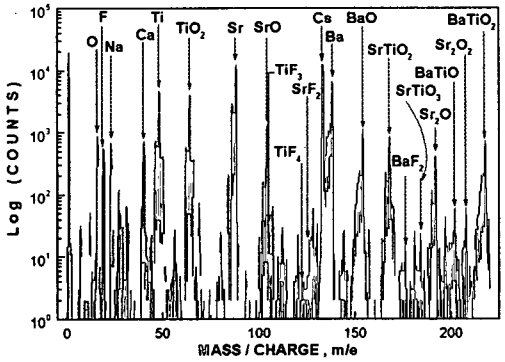

그림 6 $CF_4/(CF_4+Ar)$ = 0.1 에서 식각된 BST 표면을 SIMS를 이용한 이차이온 질량 분석

Fig. 6 Mass analysis of BST surface etched with $CF_4/(CF_4+Ar)$ of 0.1 by SIMS

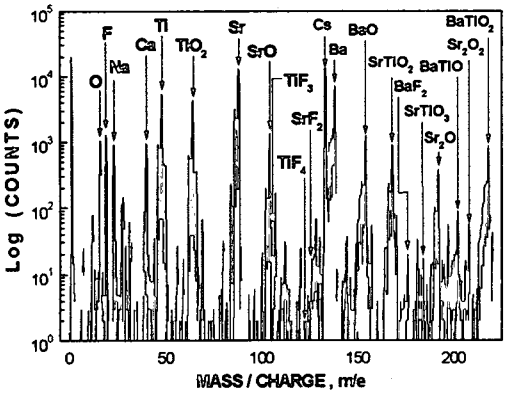

그림 7 $CF_4/(CF_4+Ar)$ = 0.5 에서 식각된 BST 표면을 SIMS를 이용한 이차이온 질량 분석

Fig. 7 Mass analysis of BST surface etched with $CF_4/(CF_4+Ar)$ of 0.5 by SIMS

받아 제거되고, Ti의 경우에는 비교적 휘발성분이 높기 때문에 Ti-F는 쉽게 제거될 수 있다고 예상할 수 있다.

4. 결 론

BST 박막을 Ar/CF_4 플라즈마를 이용하여 MEICP 장비에서 식각하였다. 반응로의 압력이 5 mTorr에서 Ar/CF_4를 9/1로 하여 식각하였을 때 1800 Å/min 으로 가장 높은 식각률을 나타내었다. 이때의 BST/Pt의 선택비는 0.6 이고, PR과의 선택비는 0.7 이고, SiO_2와의 선택비는 0.5이었다. Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 BST 박막을 식각하는데 더욱 효과적임을 알 수 있었다. 또한 Ar 과 CF_4를 사용하여 식각할 경우에는 SiO_2 보다는 PR이 BST 식각 마스크로 더욱 적당함을 알 수 있다. BST 식각 메카니즘은 Ba과 Sr은 Ar 이온에 의한 스퍼터링과 F의 의한 화학적인 식각이 동시에 작용할 때가 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 F 래디컬과 Ba, Sr이 반응을 하고는 있지만 비휘발성 특성 때문에 쉽게 제거되지 않고 있음을 나타내고 있다. Ti의 경우에는 CF_4의 비율이 많을수록 더욱 쉽게 제거됨을 알 수 있었다. F 래디컬은 어느 정도의 Ar이온과의 충돌에 의해서 더욱 많이 생성됨을 알 수 있었다. 또한 BST는 Ar 이온에 의해서 결합이 끊어지고 BaF_2, SrF_2, TiF_3, TiF_4의 형태로 결합한다. BaF_2, SrF_2은 낮은 휘발성분으로 인하여 Ar 이온에 의한 스퍼터링의 도움을 받아 제거되고, TiF_3, TiF_4은 비교적 휘발성분이 높기 때문에 Ti-F는 쉽게 제거될 수 있다고 예상할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 98년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과(과제번호: 981-0908-033-2)이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] T. Kuroiwa, et. al., "Dielectric properties of $(Ba_x,Sr_{1-x})TiO_3$ thin films prepared by RF sputtering for dynamic random access memory application", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, Pt. 1, No. 9, pp.5187-5191, 1994.

[2] K. Koyama, et. al., "A sacked capacitor with $(Ba_x,Sr_{1-x})TiO_3$ for 256M DRAM." IEDM Tech. Digest, pp.823-826, 1991.

[3] 김승범외 3인, "유도결합 플라즈마에 의한 $(Ba,Sr)TiO_3$ 박막의 식각 특성 연구", 대한전자공학회 논문지, 제36권 D편, 제1호, pp.56-62, 1999.

[4] Seung-Bum Kim, et. al., "Study on surface reation $(Ba,Sr)TiO_3$ thin films by high density plasma etching", J. Vac. Sci. Tech. A, 17(4) pp.2156-2161, 1999.

저 자 소 개

김 승 범 (金 承 範)

1974년 9월 14일 생. 1997년 2월 중앙대 전기공학과 졸업. 2000년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사) 현재 현대전자산업(주) 메모리 연구소 공정개발2팀 연구원

Tel : 0336-639-1255, Fax : 0336-630-4545

E-mail : ksb@sr.hei.co.kr

김 창 일 (金 昌 日)

1960년 7월 13일 생. 1984년 중앙대 전기공학과 졸업. 1986년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1993년~1995년 한국전자통신연구소 Post-Doc. 1995년~1997년 안양대 전기공학과 조교수. 1997년~현재 중앙대 전자전기공학부 조교수

Tel : 02-820-5334, Fax : 02-812-9651

E-mail : cikim@cau.ac.kr