

고밀도 플라즈마에 의한 (Ba,Sr)TiO₃막의 식각특성 연구

김승범, 김창일, 장의구
중앙대학교 전기공학과

A study on the etching properties of (Ba,Sr)TiO₃ film by high density plasma

Seung-Bum Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang
Dept. of Electrical Engineering, Chung-Ang Univ.

Abstract - (Ba,Sr)TiO₃ thin films were etched with Cl₂/Ar gas mixing ratio in an inductively coupled plasma (ICP) by varying the etching parameter such as rf power, dc bias voltage, and chamber pressure. The etch rate was 560Å/min under Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio of 0.2, rf power of 600 W, dc bias voltage of 250 V, and chamber pressure of 5 mTorr. At this time, the selectivity of BST to Pt, SiO₂ was respectively 0.52, 0.43. The surface reaction of the etched (Ba,Sr)TiO₃ thin films was investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

1. 서 론

반도체 집적회로 제조기술의 급속한 발전은 Giga Bit급 DRAM의 실현을 앞두고 있다. 이에 따라 축적 전하량의 확보가 중요한 과제로 대두되고 있다. 축적 전하량의 확보를 위한 가장 유력한 고유전율 물질은 PbZrTiO₃, PbLaZrTiO₃, BaSrTiO₃^[1], SrTiO₃^[2], SrBiTiO₃^[3] 등이 있다.^[4] 이들 중에서 (Ba,Sr)TiO₃ 박막은 강유전체 재료와는 달리 분극 반전이 없어 막의 피로가 없고, 벌크의 비유전율이 1400으로 높기 때문에 박막에서도 높은 비유전율을 얻을 수 있는 장점 때문에 크게 각광을 받고 있다. 이러한 박막의 형성기술 개발은 많은 노력으로 인하여 고유전율 박막의 실용화가 가시화 되고 있다. 이에 반해 고유전율 박막 및 필수 재료의 가공기술은 DRAM 제조 공정에 있어 필수적인 단계임에도 불구하고 극히 초보적인 단계에 머물러 있어, 식각 기술의 개발이 시급한 실정이다, 이러한 요구에 부응하여 유력한 전극 물질로 대두되는 Pt에 대한 식각 연구는 최근에 일부 시도되고 있다. 그러나 고유전율 박막에 대한 식각 연구는 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 ICP 식각장비를 이용하여 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각기술을 개발하기 위하여 먼저 (Ba,Sr)TiO₃막의 식각 메커니즘을 규명하고자 한다. Cl₂/Ar 가스 조성비, rf 전력, dc 바이어스 전압, 반응로 압력등의 공정 변수를 변화하면서 (Ba,Sr)TiO₃ 박막을 식각하였다. 식각된 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 표면반응은 XPS로 분석하였다. XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 SIMS의 분석을 수행한 결과와 비교 분석을 하였다.

2. 실험 방법

본 실험을 위하여 0.85~1.15 Ω.cm의 비저항을

갖는 p형, 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판을 1 : 4의 H₂SO₄ : H₂O₂ 및 10 : 1의 H₂O : HF 용액과 탈이온수(deionized water)로 세척한 후 420 °C에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition)으로 6000Å의 TEOS(TetraEthyl OrthoSilicate)막을 증착하였다. TEOS막을 증착시킨후 Pt 박막의 점착력을 좋게 하기 위하여 700Å의 Ti막을 스퍼터 증착하였다. Ti막 위에 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 Pt 타겟(target)을 사용하여 2000Å 두께의 Pt 박막을 스퍼터링하여 시료를 제작하였다. Pt막을 증착 후 (Ba,Sr)TiO₃ 박막이 5인치 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 세라믹 single target을 사용하여 rf Anelva SPF-201B 스퍼터 시스템에 의하여 증착되었다. (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 증착은 80% Ar과 20% O₂가스 조성으로 5 mTorr 압력에서 수행되었다.

(Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각은 ICP 식각장비를 이용하여 Cl₂/Ar 가스 혼합비, rf 전력, dc 바이어스 전압 및 반응로 압력등의 식각 공정 변수를 변화하면서 식각하였다. (Ba,Sr)TiO₃ 박막을 플라즈마 식각한 후 시료의 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS로 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Al Kα (1486.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (Ep)를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 Ep=20 eV(혹은 40 eV)로 수행하였다.^[5] XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 CAMECA IMS6F SIMS로 mass 분석을 수행하였다. SIMS 원으로는 1.11 kV와 10.68~10.92 nA의 Cs⁺ 이온이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비를 변화시키면서 식각된 BST, SiO₂ 및 PR의 식각율과 SiO₂와 PR에 대한 선택비를 나타낸 것이다. 이때 시료의 식각조건은 rf power는 600 W, dc bias 250 V, 반응로 압력은 10 mTorr, 총 가스 유량은 30 sccm이었다. 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비가 20%까지 증가함에 따라 BST 박막의 식각율은 증가하여 20%에서 40 nm/min으로 최대 식각율을 보인 후, Cl₂ 농도가 증가함에 따라 BST 박막의 식각율은 점차 감소하였다. 반면에 SiO₂와 PR의 식각율은 Cl₂ 농도가 증가함에 따라 완만하게 증가하였다. 이는 Ar 이온에

의한 스퍼터링이 SiO₂와 PR의 식각보다 BST 박막의 식각에 더 효과적임을 의미한다. SiO₂와 PR 식각의 경우에는 chemical 식각이 스퍼터 식각보다 더 효과적이다. 따라서 Cl₂ 가스 농도가 증가함에 따라 SiO₂와 PR의 식각 선택비는 점차 감소하였고, Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비가 20%에서 SiO₂에 대한 식각 선택비는 0.4이고, PR에 대한 식각 선택비는 0.2이었다.

그림 2는 20%의 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비로 rf power 변화에 따른 BST, Pt, SiO₂의 식각율 및 식각 선택비를 나타내었다. 그림 2를 살펴보면, rf power가 400 W에서 700 W로 증가함에 따라 Pt와 SiO₂의 식각율은 420 Å/min에서 1070 Å/min, 560 Å/min에서 1070 Å/min으로 빠르게 증가하였다. BST 박막의 식각율은 230 Å/min에서 450 Å/min으로 느리게 증가하였다. 반면에 Pt에 대한 식각 선택비는 0.54에서 0.41로 다소 감소하지만 SiO₂에 대한 식각 선택비는 0.4정도로 일정하였다. 이는 rf power 증가에 따라 반응성 래디컬과 이온의 증가로 플라즈마 밀도가 증가하여 BST, Pt 및 SiO₂막의 식각율이 증가한 것으로 판단된다.

그림 3은 dc 바이어스 전압의 변화에 따른 BST, Pt, SiO₂의 식각율 및 식각 선택비를 나타내었다. 그림 3에서 dc 바이어스가 150 V에서 300 V로 증가함에 따라 BST 박막의 식각율은 240 Å/min에서 530 Å/min으로, Pt막의 식각율은 470 Å/min에서 1000 Å/min으로, SiO₂의 식각율은 700 Å/min에서 1010 Å/min으로 증가하였다. Pt에 대한 식각 선택비는 0.52정도로 거의 일정한 반면에 SiO₂에 대한 식각 선택비는 0.34에서 0.53으로 증가하였다. 이는 dc 바이어스 전압의 증가에 따라 이온 충격 에너지가 증가하여 BST, Pt 및 SiO₂막의 식각율이 증가한 것으로 판단된다.

그림 4는 반응로 압력의 변화에 따른 BST, Pt, SiO₂의 식각율 및 식각 선택비를 나타내었다. 그림 4에서 반응로 압력이 5mTorr에서 20mTorr로 증가함에 따라 BST의 식각율은 560 Å/min에서 360 Å/min으로, Pt의 식각율은 1100 Å/min에서 570 Å/min으로 빠르게 감소하는 반면에 SiO₂의 식각율은 1300 Å/min에서 10mTorr일 때 1010 Å/min으로 감소한 후 거의 일정하였다. 반응로 압력의 증가에 따라 Pt에 대한 식각 선택비는 0.52에서 0.59로 미소하게 증가하였지만 SiO₂에 대한 식각 선택비는 0.43에서 0.33으로 감소하였다. 이는 species의 mean free path가 압력의 증가에 따라 역으로 비례하고, 전위의 상승으로 인하여 기판 표면으로 높은 에너지의 이온 흐름을 전달하기 때문이다. 낮은 압력은 높은 이온 충격에너지에 유리하다. 그러나 BST 식각 공정은 가스 압력 증가에 따라 래디컬 밀도의 증가에도 불구하고 효과적이지 않다. 이러한 결과는 BST 박막의 식각은 이온 충격에 의한 스퍼터 식각이 화학적인 반응에 의한 식각보다 더 효과적임을 의미한다.

그림 5는 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비 변화에 따라 식각된 BST 박막 표면의 atomic percentage를 나타내었다. 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 Ar만으로 식각된 BST 박막 표면에서 Ba의 relative atomic percentage는 Cl₂ 함유량이 높은 식각공정 조건하에서 식각된 BST 박막의 것보다 훨씬 적을 뿐만 아니라 as-deposited BST막의 것보다 적다.

이는 BST막에서 BaO가 Ar 이온 충격에 의해 Ba-O 결합이 깨지고 BaCl_x를 형성함을 의미한다. 그러나 BaCl_x의 증가율이 낮고, 이온 조력 식각이 BaCl_x를 제거하는데 필요하다. 식각된 BST 박막 표면의 Sr의 relative atomic percentage는 Ar만으로 식각된 경우 as-deposited BST막의 것보다 다소 적었다. Cl₂ 함유량이 증가함에 따라 Sr의 atomic %는 약간 증가하였고, 이는 SrCl_x 형성이 어렵고 Sr은 Ar 이온 충격에 의해 제거된다고 판단된다. Ti의 atomic %는 Cl₂ 함유량이 증가함에 따라 감소하여 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비가 50% 이상에서는 거의 변화하지 않았다. 이는 Ti가 Cl과 반응하여 TiCl_x(or TiCl₄)가 형성되고 용이하게 제거되기 때문이다. O의 atomic %는 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비가 증가함에 따라 거의 일정하게 높게 나타나는데, 이는 XPS 분석 전 대기 노출에 의한 O에 의하여 실제보다 높게 나타난다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cl₂/Ar 가스 플라즈마를 이용하여 ICP 장치로 BST 박막의 식각 특성을 연구하였다. 또한 식각 가스 구성비, ICP source power, dc bias 전압 및 반응로 압력의 변화에 따른 BST 박막의 식각 특성이 연구되었다. Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비가 0.2, rf power가 600 W, dc bias voltage가 250 V, 반응로 압력이 5 mTorr인 공정 조건에서 BST 박막의 식각율이 560 Å/min이었다. 이때 Pt 및 SiO₂에 대한 식각 선택비는 각각 0.52와 0.43이었다.

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구비(과제번호:981-0908-032-2)의 지원에 의하여 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] J. F. Scott, and C. A. Paz de Araujo, Science, 246, p.1400 (1989)
- [2] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p.5187 (1994)
- [3] K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Watanabe, H. Aoki, Y. Miyasaka, and T. Kikkawa, IEDM Tech. Digest, p.823 (1991)
- [4] S. O. Park, C. S. Hwang, H. J. Cho, C. S. Kang, H. K. Kang, S. I. Lee, and M. Y. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, p.1548 (1996)
- [5] "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" edited by J. Chastain(Perkin Elmer, 1992), p. 72.

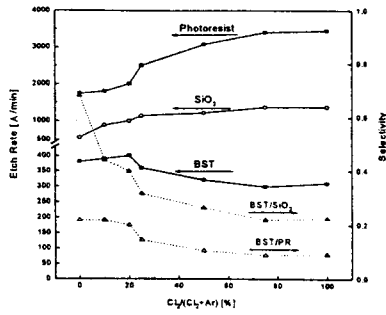


Fig. 1. The etch rate and selectivity of BST, SiO_2 , PR as a function of $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

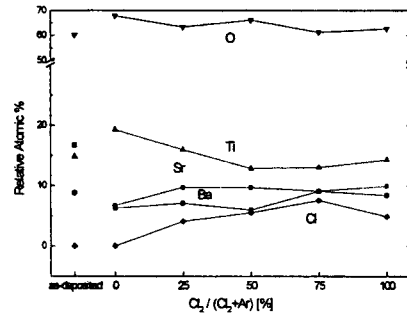


Fig. 5. Atomic percentage of the etched BST film surface as a function of $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

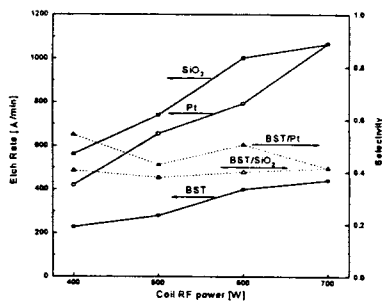


Fig. 2. The etch rate and selectivity of BST, SiO_2 , PR as a function of coil rf power.

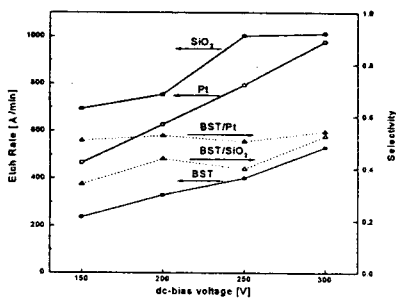


Fig. 3. The etch rate and selectivity of BST, SiO_2 , PR as a function of dc bias voltage.

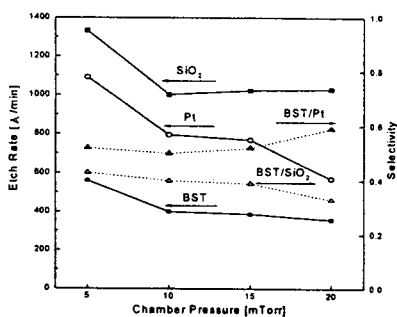


Fig. 4. The etch rate and selectivity of BST, SiO_2 , PR as a function of chamber pressure.