

Ar/CF₄ 고밀도 플라즈마에서 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각 메커니즘에 관한 연구

김승범, 김창일
 중앙대학교 전기공학과

A Study on Etching Mechanism of (Ba,Sr)TiO₃ in Ar/CF₄ High Density Plasma

Seung-Bum Kim, Chang-Il Kim
 Department of Electrical Engineering, Chung-Ang University

Abstract - In this study, (Ba,Sr)TiO₃ thin films were etched with a magnetically enhanced inductively coupled plasma (MEICP) as a function CF₄/Ar gas mixing ratio. 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 1700 Å/min under CF₄/(CF₄+Ar) of 0.1, 600W/350V and 5 mTorr. The selectivity of BST to Pt and PR was 0.6, 0.7, respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies shows that there are surface reaction between Ba, Sr, Ti and C, F radicals during the (Ba,Sr)TiO₃ etching. To analysis the composition of surface residue remaining after the etching, films etched with different CF₄/Ar gas mixing ratio were investigated using XPS.

1. 서 론

최근의 정보 통신의 발달로 인하여 반도체 소자의 직접화 및 소형화가 급속히 가속화되고 있다. 또한 컴퓨터의 급속한 발달로 인하여 1G-bit급의 DRAM (Dynamic Random Access Memory) 의 필요성에 직면하게 되었다. 1G-bit급 DRAM을 실현하기 위해서는 소자의 커패시터 크기가 아주 작아야 하기 때문에 커패시터의 유전물질의 유전상수 값이 큰 물질을 사용하거나 유전물질의 막 두께를 얇게 해야만 한다. 그러나 박막의 두께를 얇게 하는 데는 물리적 한계에 이르렀기 때문에 1G-bit급 DRAM 커패시터용으로 (Ba,Sr)TiO₃, Pb(Zr,Ta)O₃, (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, SrBi₂Ta₂O₉ 등과 같이 유전상수가 높은 물질을 사용해야 한다.^{(1),(2)} 이 물질들 중에서 BST는 DRAM의 동작온도에서 상유전성을 나타내므로 강유전체의 분극 반전에 따른 열화 및 그에 따른 피로현상을 억제시킬 수 있고 낮은 누설전류로 DRAM의 재충전특성을 개선시킬 수 있는 장점이 있다.^{(2),(4)} 1G-bit급 DRAM을 제작하기 위해서는 커패시터용 유전물질인 BST박막의 패터를 반드시 형성해야 하기 때문에, BST 박막의 식각에 대한 연구가 필요하다. BST박막의 식각이 용이하지 않고 또한 이에 대한 연구가 활발히 수행되고 있지 않은 실정이다. 따라서 본 논문에서는 BST박막을 Ar/CF₄ 플라즈마를 이용하여 식각 하였다.

2. 본 론

2.1 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. 따라서 BST/Pt/Ti/TEOS/Si과 같은 구조를 만들었다. 먼저 기판을 1 : 4의 H₂SO₄ : H₂O₂ 및 10 : 1

의 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 증착시킨 후 Pt 박막의 접착력을 좋게 하기 위하여 1000Å의 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 증착 되었다. (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 증착은 80% Ar과 20% O₂가스 조성으로 10 mTorr 압력에서 수행되었다. 이와 같이 준비된 BST박막을 MEICP (magnetically enhanced inductively coupled plasma)에서 식각을 하였다. Ar/CF₄의 다양한 혼합비와 Coil의 rf power, 기판의 dc-bias 전압 및 반응로의 압력에 따른 식각특성에 관하여 실험하였고, 이에 대한 식각 메커니즘을 규명해 보기 위해서 식각전후의 BST박막의 표면에 대하여 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 를 이용하여 연구하였다. Ar과 CF₄의 혼합비를 다르게 하여 식각 하였을 때 각각의 원소들의 상대적비율을 구하여 어떤 효과에 의해서 각각의 원소들이 식각되고, 제거되는지를 분석하였다. 이때 사용된 장비는 VG Scientific사의 ESCALAB 220-IXL이었고, Al-K α(1486.6eV)의 방사(radiation)을 하였다.

2.2 결과 및 토의

2.2.1 BST박막의 식각률 및 선택비

그림 1은 Ar/CF₄ 가스의 혼합비에 따른 BST박막의 식각률과 식각 마스크 물질로 사용한 SiO₂와 PR(photoresist)의 선택비 및 하부 전극인 Pt와의 선택비를 나타낸 것이다. 이때 코일의 rf power/dc bias voltage는 600 W /-300 V, 반응로의 압력은 10 mTorr로 고정 시켰다. Ar의 비율이 높을수록 BST의 식각속도는 높아지고, SiO₂ 과 PR에 대한 선택비도 좋아졌다. Ar 90%와 CF₄ 10%의 조건에서 BST의 식각속도는 1700 Å/min으로 가장 높았다. 이는 BST를 식각하는 데 있어서 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 더욱 크게 작용하기 때문인 것으로 생각되어진다.^{(3),(4)} 이 결과에 나타나듯이 BST를 식각하는데 있어서 스퍼터링과 F 에 의한 화학적인 식각에 의해서 더욱 효율적으로 식각이 됨을 알 수 있다. CF₄/(Ar+CF₄)가 0.1 인 조건에서 BST와 PR의 선택비는 0.45이고 BST와 SiO₂의 선택비는 0.31이었다. 따라서 본 실험의 조건에서는 BST식각 마스크 물질로는 PR이 더 적당한 것으로 판단되어진다. BST와 Pt의 선택비는 Ar의 첨가비가 높을수록 낮아짐을 나타내는데 이는 Ar 스퍼터링효과가 Pt의 식각하는데 있어서 더욱 많이 작용한다는 것

을 의미한다. 이 실험을 통해서 최적화 된 가스의 혼합

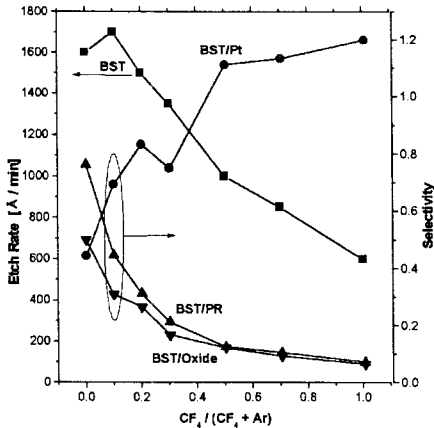


그림 1. Ar/CF₄의 혼합비에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비

비를 Ar:CF₄=9:1로 결정하였고, 다양한 식각 변수에 대한 BST박막의 식각 특성 실험에서는 이와 같은 조건에 고정 시켰다.

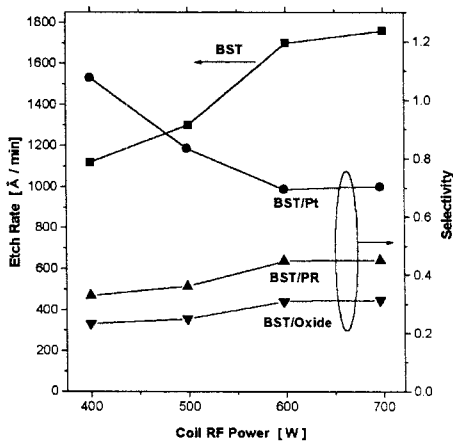


그림 2. 코일의 rf power에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비.

그림 2는 CF₄/(Ar+CF₄)가 0.1인 조건에서 하부의 dc bias 전압은 300 V로 반응로 압력은 10 mTorr로 고정하였고, 코일의 rf power를 400~700 W로 변화시키면서 BST의 식각률 및 선택비를 나타낸 것이다. rf power가 증가함에 따라 BST박막의 식각률이 증가함을 보인다. 이는 power가 증가함에 따라 BST를 식각할 수 있는 Ar 이온 및 F 래디칼의 농도가 증가하여 위의 그림 2와 같은 결과가 나타난다고 생각되어 진다. BST/Pt의 선택비는 rf power가 증가함에 따라 조금 감소함을 나타내었다. BST와 PR 및 SiO₂의 선택비는 많은 변화가 없음을 나타낸다.

그림 3은 dc bias 전압을 200~350 V로 변화시키면서 BST박막의 식각률 및 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 rf power는 600 W, 반응로 압력은 10 mTorr, Ar:CF₄=9:1로 고정시켰다. dc bias 전압을 증가시키기에 따라 식각률이 증가함을 보인다 dc bias 전압이

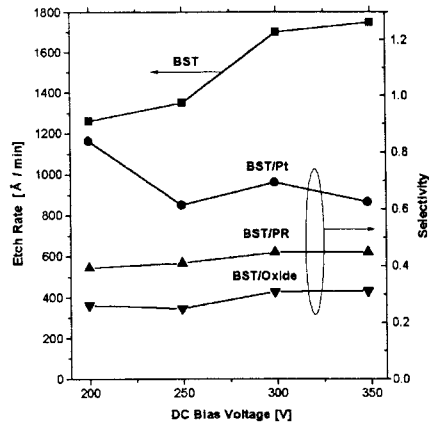


그림 3. 하부의 dc-bias 전압에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비

증가하면 Ar 이온들이 웨이퍼로 향하는 운동 에너지가 증가하게 되고, 스퍼터링효과를 더욱 크게 한다. 따라서 식각률이 증가하는 결과를 보인다고 생각되어 진다. BST와 Pt, PR, SiO₂의 선택비는 크게 변화하지 않음을 나타내는데 Pt, PR, SiO₂를 식각하는데 있어서도 스퍼터링의 효과의 증가로 인하여 bias가 증가함에 따라 각각의 막의 식각률이 증가함을 나타낸 결과라고 생각되어 진다.

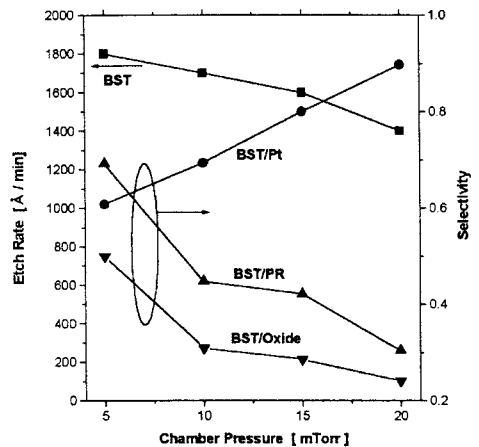


그림 4. 반응로 압력에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비

그림 4는 반응로의 압력에 따른 BST박막의 식각률 및 선택비를 나타내는 것이다. 이때의 코일의 rf power/dc bias voltage는 600 W/-300 V이고, Ar/CF₄ = 9:1로 고정하였다. 반응로의 압력이 낮아질수록 BST의 식각률은 증가하고, PR 및 SiO₂와의 선택비는 증가함을 나타내고 있다. 반응로의 압력이 낮아지면 Ar 이온의 평균자유행정이 길어지고 Ar 이온끼리의 충돌에 의한 운동에너지 손실이 감소되기 때문에 Ar에 의한 스퍼터링효과가 커짐을 알 수 있다. 따라서 BST박막의 식각률이 증가한다고 생각되어 진다. 또한 반응로의 압력이 감소함에 따라 PR과 SiO₂와의 선택비가 커지는 결과는 앞서도 언급했듯이 BST와 박막을

식각하는데 있어서 PR 및 SiO₂의 박막보다 스퍼터링효과가 더 많이 작용하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. BST박막과 Pt박막과의 선택비는 반응로의 압력이 감소함에 따라 선택비가 감소하는 것은 스퍼터링효과가 Pt를 식각하는데 BST의 경우 보다 더욱 강하게 작용하기 때문인 것으로 생각되어 진다.

2.2.2 XPS분석을 통한 원소들의 상대적인 비율

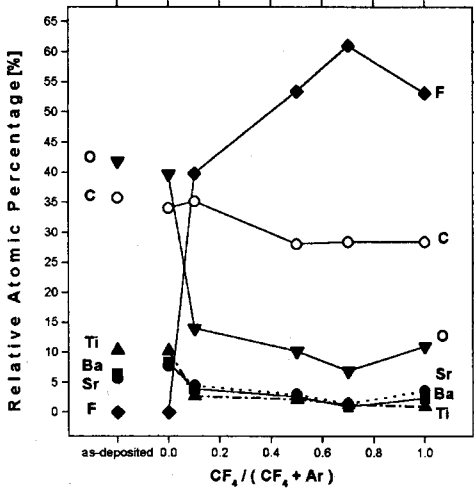


그림 5. Ar/CF₄의 다양한 혼합비에 따른 각각 원소들의 상대적인 비

BST는 Ba, Sr, Ti 및 O와의 물질들이 페로브스카이 트 구조를 이루고 있는 복합적인 화합물이다. 따라서 식각 메커니즘을 알기 위해서는 각각에 대한 식각 매커니즘을 분석하는 것이 중요한 의미를 가질 수 있다. 본 연구에서는 가스의 다양한 혼합비에 대한 각각의 물질에 대해서 XPS 분석을 통해서 각 원소에 대한 비교의 원소비를 구하였다. 그림 5는 의 Ar/CF₄비를 다르게 하였을 때 Ba, Sr, Ti, O, C, F의 상대적인 원소비를 구한 것이다. Ba과 Sr의 경우에는 CF₄가 70%일 때 가장 적은 퍼센트를 나타낸다. 이는 Ba 과 Sr은 F 래디칼과 화학적인 식각에 영향을 받았음을 의미하고, 또한 이때 Ar 이온에 스퍼터링의 도움을 받았다고 생각되어 진다. Ti의 경우에는 CF₄를 많이 첨가할수록 원소비가 줄어들음을 알 수 있는데 이는 Ti를 식각하는데 더욱 효과적인 것은 Ar 이온에 의한 스퍼터링효과보다는 F과의 화학적인 식각이 효과적임을 알 수 있다. O 경우에는 CF₄가 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 CF₄의 첨가 비율 100%한 것 보다 CF₄의 비율이 70 %에서 가장 많이 나타나는 것은 어느 정도 Ar이 첨가되었을 때 Ar이온과 CF₄가스의 충돌에 의해서 C와 F를 분리시키고 F 래디칼을 생산하는데 도움을 주기 때문인 것으로 생각할 수 있다. CF₄의 비율 높게 해서 식각한 시료에서 F의 상대적인 양이 많은 것은 CF₄의 첨가율이 많아질수록 그만큼 많이 생성된 F 래디칼들이 Ba, Sr과 결합을 하지 못하고 그대로 BST 박막 표면에 남아 있기 때문이라고 생각되어 진다. 식각전의 시료에서 C 과 F의 상대적인 원소비가 높은 것은 XPS 분석을 수행하기 전에 공기 중에 약 24시간 정도 노출이 되었는데, 이것에 의한 오염의 결과라고 생각되어 진다.

Ba, Sr, Ti, O의 모든 경우에서 Ar이 30 % CF₄가 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 쌓이기 때문인 것으로 생각되어 진다. 이를 제거하기 위해서는 Ar 이온에 의한 스퍼터링이 중요한 역할을 한다고 생각할 수 있다. 따라서 BST박막을 제거하기 위해서는 스퍼터링이 중요하게 작용함을 알 수 있다. 또는 이 결과를 통해서 알 수 있듯이BST박막의 식각률을 높이기 위해서는 스퍼터링효과 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 BST박막을 효율적으로 식각하기 위해서는 Sr의 식각을 보다 효율적으로 해야만 함을 알 수 있다. 이는 식각 가스를 Ar/Cl₂를 사용했을 때와 같은 결과임을 나타내고 있다.⁽⁴⁾

3. 결 론

본 연구는 BST박막을 Ar/CF₄ 플라즈마를 이용하여 MEICP 장비에서 식각하였다. 반응로의 압력이 5 mTorr에서 Ar/CF₄를 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, SiO₂와의 선택비는 0.5이었다. 본 연구의 결과를 통해서 Ar 이온 의한 스퍼터링효과가 BST 박막을 식각하는데 더욱 효과적임을 알 수 있었다. 또한 Ar 과 CF₄를 사용하여 식각할 경우에는 SiO₂ 보다는 PR이 t 식각 마스크로 더욱 적합함을 알 수 있다. 그러나 PR의 경우에도 선택비가 실제의 공정에서 적용할 수 있을 만큼 좋게 나타나지 않기 때문에 다른 물질을 이용하여 식각 마스크로 사용해야 할 것으로 판단된다. 또한 식각 마스크는 스퍼터링에 의해서 보다는 F 래디칼에서 많이 견딜 수 있는 물질을 사용해야 한다고 생각되어 진다. BST식각 메커니즘은 Ba과 Sr은 Ar 이온에 의한 스퍼터링과 F의 의한 화학적인 식각이 동시에 작용할 때가 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 F 래디칼과 Ba, Sr이 반응을 하고는 있지만 비휘발성 특성 때문에 쉽게 제거되지 않고 있음을 나타내고 있다. Ti의 경우에는 CF₄의 비율이 많을수록 더욱 쉽게 제거됨을 알 수 있었다. F 래디칼은 어느 정도의 Ar이온과의 충돌에 의해서 더욱 많이 생성됨을 알 수 있었다.

(참 고 문 헌)

- [1] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p.5187, 1994.
- [2] K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Watanabe, H. Aoki, Y. Miyasaka, and T. Kikkawa, IEDM Tech. Digest, p.823, 1991.
- [3] 김승범, 이영준, 염근영, 김창일, "유도결합 플라즈마에 의한 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각 특성 연구", 대한전자공학회는논문지, 36D, p.56-62, 1999.
- [4] Seung-Bum Kim, Chang-II Kim, Eui-Goo Chang, Geun-Young Yeom, "Sududy on Surface Reation (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films by High Density Plasma Etching", J. Vac. Sci. Technol. A, Jul/Aug, 1999. 게재 예정임.