

BCl₃/Cl₂/Ar 고밀도 플라즈마에서 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각 특성에 관한 연구

김승범, 김창일
중앙대학교 전기공학과

The Characteristics of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Etched With The high Density BCl₃/Cl₂/Ar Plasma

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

Abstract - (Ba,Sr)TiO₃ thin films have attracted great interest as new dielectric materials of capacitors for ultra-large-scale integrated dynamic random access memories (ULSI-DRAMs) such as 1 Gbit or 4 Gbit. In this study, inductively coupled BCl₃/Cl₂/Ar plasmas was used to etch (Ba,Sr)TiO₃ thin films. RF power/dc bias voltage = 600 W/-250 V and chamber pressure was 10 mTorr. The Cl₂/(Cl₂+Ar) was fixed at 0.2, the (Ba,Sr)TiO₃ thin films were etched adding BCl₃. The highest (Ba,Sr)TiO₃ etch rate is 480Å/min at 10 % BCl₃ adding to Cl₂/Ar. The characteristics of the plasmas were estimated using optical emission spectroscopy (OES). The change of Cl, B radical density measured by OES as a function of BCl₃ percentage in Cl₂/Ar. The highest Cl radical density was shown at the addition of 10% BCl₃ to Cl₂/Ar. To study on the surface reaction of (Ba,Sr)TiO₃ thin films was investigated by XPS analysis. Ion enhancement etching is necessary to break Ba-O bond and to remove BaCl₂. There is a little chemical reaction between Sr and Cl, but Sr is removed by physical sputtering. There is a chemical reaction between Ti and Cl, and TiCl₄ is removed with ease. The cross-sectional of (Ba,Sr)TiO₃ thin film was investigated by scanning electron microscopy (SEM), the etch slope is about 65 ~ 70.

1. 서 론

반도체 산업은 해마다 25-30 %가량 비용의 절감이 이루어지고 있다. 이는 3-4년에 2배정도의 직접화가 이루어진다는 것과 같다. 가능한한 적은 비용을 유지하면서 고집적화의 DRAM (Dynamic Random Access Memory)을 만들려면 소자의 크기를 작게 하면서 용량을 크게 하여야 하는데 그러기 위해서는 DRAM 셀 (cell) 커패시터의 용량을 크게 하여야 한다. 커패시터의 축적용량을 크게 하는 방법은 다음의 3가지가 제안되고 있다. (1) 커패시터의 유전체의 두께를 얇게 하는 방법, (2) 커패시터의 구조를 입체구조 (3D)로 하는 방법 즉 전극의 면적을 최대한 넓히는 방법, (3) 고유전율을 가진 유전체의 사용. 앞에서 (1)의 경우에는 물리적인 한계에 이르렀을 뿐만 아니라 기존의 SiO₂박막이나 Si₃N₄ 박막으로 ONO 혹은 NO 구조의 방법으로는 1-4 Gbit급 DRAM을 만들기 힘들다. (2)의 경우는 공정의 방법이나 구조가 복잡하고, 충분한 유전용량을 얻기 힘들다. 따라서 최근들어 (3)의 방법을 이용하여 Gbit급 DRAM을 만들려고 하는 연구가 시도되고 있다. 고유전율 박막중 (Ba,Sr)TiO₃ 박막은 유전상수가

높을 뿐만 아니라 막의 안정성도 뛰어난 성질을 가지고 있어서 (Ba,Sr)TiO₃ 박막을 이용한 Gbit급 DRAM용 셀 커패시터 유전체로서 충분히 가능한 물질로 되되고 있다.^{(1),(2),(3),(4)} (Ba,Sr)TiO₃ 박막을 이용하여 Gbit급 DRAM용 소자에 적용 하기 위해서는 패턴을 형성하는 것이 필수적이다. 그러나 이에 대한 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 ICP장비를 사용하여 Cl₂/Ar 플라즈마에 BCl₃ 가스를 첨가하여 (Ba,Sr)TiO₃ 박막을 식각하였다. BCl₃/Cl₂/Ar 플라즈마에서의 식각 매커니즘을 규명하고자 XPS 분석을 하였다. BCl₃/Cl₂/Ar 플라즈마 특성을 분석하기 위해서 OES를 통하여 Cl, B, BCl 라디칼 밀도를 구하였다. 또한 식각후의 식각 단면을 SEM을 통하여 보았다.

2. 본 론

2.1 실험방법

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 증착시킨 후 Pt 박막의 점착력을 개선 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 박막은 5인치 (Ba_{0.5},Sr_{0.5})TiO₃ 세라믹 single target을 사용하여 rf Anelva SPF-201B 스퍼터링 시스템에 의하여 증착되었다. (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 증착은 80% Ar과 20% O₂가스 조성으로 80W, 5 mTorr 압력에서 수행되었다. (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 두께는 약 3000Å 이었다.

(Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각은 ICP 식각장비를 이용하여 BCl₃/Cl₂/Ar의 다양한 가스 혼합비에 따라 식각을 하였다. 선행 연구 결과로부터 Cl₂/Ar=2/8로 고정을 하였다.⁽⁴⁾ 여기에 BCl₃ 가스의 첨가에 따른 BST 박막의 식각률 및 Pt, SiO₂, PR (Photo Resist)과의 선택비를 구하였다. BCl₃ 가스의 첨가량에 따른 플라즈마 특성을 연구하기 위해서 Cl, BCl, B의 라디칼의 변화량을 OES를 사용하여 분석하였다. (Ba,Sr)TiO₃ 박막을 플라즈마 식각한 후 시료의 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 VG Scientific사의 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

$E_p=20$ eV(혹은 40 eV)로 수행하였다. 또한 SEM을 통하여 (Ba,Sr)TiO₃ 박막 식각단면 사진을 보았다.

2.2 결과 및 토의

2.2.2 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각률

(Ba,Sr)TiO₃ 박막은 Cl₂/Ar=2/8 가스에 BCl₃ 가스의 첨가량에 따라 식각을 하였다. 그림 1은 BCl₃ 가스의 첨가량에 따라 (Ba,Sr)TiO₃ 식각률 및 Pt, SiO₂, PR에 대한 선택비를 나타낸 그림이다. Cl₂/Ar 가스의 총유량은 30 sccm이었고, rf power/dc-bias = 600 W/-250 V 이었다. BCl₃ 가스를 5% (1.5 sccm), 10% (3 sccm) 첨가 하였을 때 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각속도는 증가하였다. 그러나 BCl₃ 가스를 20% (6 sccm) 첨가를 하면 식각속도는 줄어 들었다. 이 결과는 (Ba,Sr)TiO₃ 에는 Ar 이온에 의한 bombardment 효과 뿐만 아니라 Cl 라디칼에 의한 도움을 받기 때문이라고 판단된다. BCl₃ 가스 첨가율이 높아짐에 따라 Pt와의 선택비는 증가하는데 이는 Cl 라디칼이 Pt를 식각하는데 보다 (Ba,Sr)TiO₃을 식각하는데 더욱 효과가 있기 때문이라고 판단된다. 또한 SiO₂, PR의 식각속도는 크게 변화 하지 않는데, 이는 본 실험에서는 주로 Ar 가스의 함량이 많고, 이때 Cl 라디칼이 SiO₂, PR 박막을 식각하는데 크게 효과적이지 못 하기 때문인 것으로 생각 되어진다.

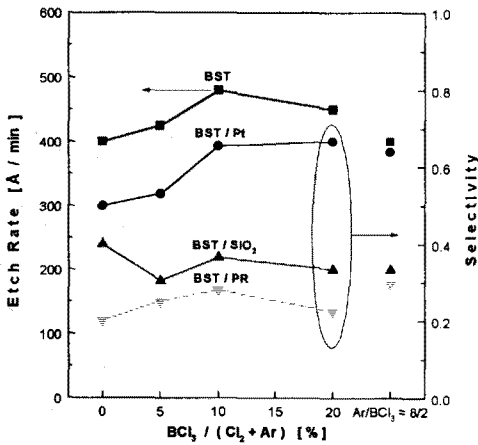


그림 1. Cl₂/Ar 플라즈마에 BCl₃ 가스첨가에 따른 BST 박막의 식각률과 Pt, SiO₂ 및 PR 에 대한 선택비

Fig. 1. The etch rate of BST and selectivity of BST to Pt, SiO₂ and PR as the addition of BCl₃ to Cl₂/Ar.

2.2.3 OES를 통한 라디칼 밀도

BCl₃ 가스 첨가에 따라 (Ba,Sr)TiO₃, Pt, SiO₂, PR 박막의 식각 특성을 이해하기 위해서 OES를 통하여 BCl₃/Cl₂/Ar 플라즈마 특성을 분석하여 보았다. 그림 2는 OES를 이용하여 Cl₂/Ar=2/8 플라즈마에 BCl₃의 첨가량에 따른 Cl, BCl, B 라디칼의 상대적인 밀도를 구한 결과이다. 그림 2에 고찰한 바와같이 BCl₃ 가스를 5% (1.5 sccm), 10% (3 sccm) 첨가 하였을 때 Cl 라디칼 밀도는 증가한다. Ar 이온은 Cl₂ 혹은 BCl₃으로부터 Cl 라디칼로 해리시키는데 도움을 준다. 그러나 약 10% 이상 BCl₃ 가스를 첨가 하였을 때는 BCl₃/Cl₂에 비해 상대적으로 Ar의 양이 적어지기 때문에 충분히 해리 시키지 못하여 Cl 라디칼이 감소한다고 판단되며, 또한 B 라디칼과 Cl 라디칼 사이에 재결합이

존재 하는 것도 Cl 라디칼의 밀도를 적게 하는 요인이 된다고 예상된다. Cl 라디칼의 밀도가 높아 질수록 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각률이 증가하는 것은 Ba, Sr, Ti, O와 Cl 라디칼 사이에 화학적 반응이 존재하고, 이는 (Ba,Sr)TiO₃ 박막 식각에 도움이 되기 때문이다. BCl₃ 가스를 20% (3 sccm) 첨가시 Cl 라디칼 밀도가 감소하지만 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 식각률이 현저히 떨어 지지 않은 것은 전체 이온 밀도는 거의 감소하지 않기 때문인 것으로 판단된다.

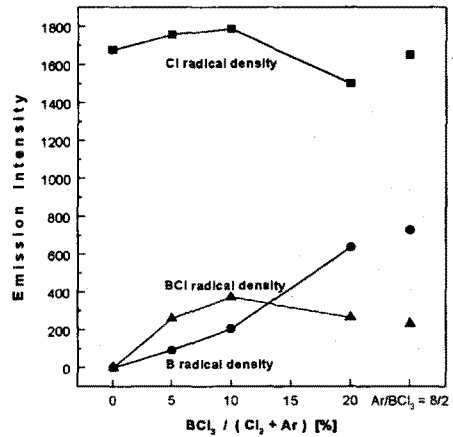


그림 2 Cl₂/Ar 플라즈마에 BCl₃ 가스첨가에 따른 상대적인 Cl, BCl and B의 라디칼 밀도.

Fig. 2. The Cl, BCl and B relatively radical densities as the addition of BCl₃ gas to Cl₂/Ar.plasma.

2.2.4 XPS 분석

(Ba,Sr)TiO₃ 박막이 실제로 Cl 혹은 B 라디칼과 어떻게 결합을 하고 있는지를 분석하기 위해서 XPS narrow scan을 수행하였다. 그림 3은 BCl₃/Cl₂/Ar 가스의 다양한 비에 따라 식각된 (Ba,Sr)TiO₃ 박막 표면의 (a) Ba 3d, (b) Sr 3d, (c) Ti 2p 및 (d) Cl 2p 피크의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. 그림 3(a)는 Ba 3d_{5/2} 피크가 binding energy가 각각 779 eV와 781.7 eV인 BaO와 BaCl₂ 결합 피크로 분리 할 수 있음을 보인다. Ba 3d_{3/2}의 경우에서도 Ba 3d_{5/2}와 같이 나타남을 보여주고 있다. 그림 3 (a)에서 살펴보면, 시료 (2)에서 시료 (6)의 피크는 화학적인 반응에 의해 Δx (=1 eV) 만큼 높은 binding energy로 shift 되었다. 그림 3(a)의 시료 (2)와 시료 (6)의 BaO, BaCl₂ 결합 피크의 세기가 다른 시료의 경우보다 높게 나타났다. 이는 Ar 가스가 첨가 되지 않아, BaCl₂가 물리적인 충격에 의해 거의 제거되지 않았기 때문이다. 이는 Ba와 Cl 사이에 BaCl₂와 같은 화학적인 반응이 존재함을 의미한다.

그림 3(b)는 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 (Ba,Sr)TiO₃ 박막 표면의 Sr 3d 피크의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. 그림 3(b)에서 Sr 3d narrow scan 스펙트럼은 Sr, SrO, Sr-Cl로 분해될 수 있고, element Sr은 134.5 eV와 136.3 eV의 binding energy에서 각각 Sr 3d_{5/2}와 Sr 3d_{3/2}의 피크가, 135 eV와 136.8 eV의 binding energy에서 Sr 3d_{5/2}-O와 Sr 3d_{3/2}-O 피크가 관찰되었다. 그림 3(b)의 (2)-(6)의 그림에서의 Sr 3d_{3/2}의 피크의 크기가 (1)에서보다 커진 것을 보여 주는데 이는 (Ba,Sr)TiO₃ 박막이 식각되는 동안 표면에서 Ba-Ti-O 혹은 Sr-Ti-O의 결합이 끊어졌고, Ba, Ti는

Sr 보다는 비교적 쉽게 제거 되기 때문에 Sr 원소가 상

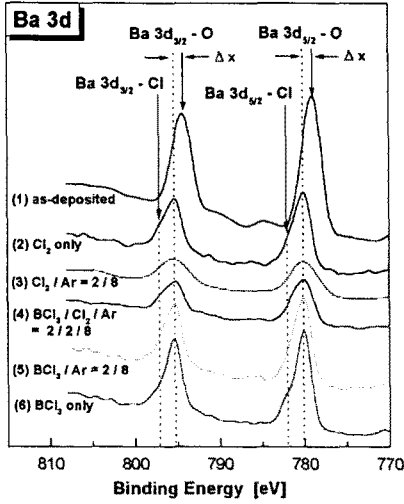


그림 3(a) BCl₃/(Cl₂+Ar) 가스비에 따라 식각된 BST 박막 표면에서의 Ba 3d XPS narrow scan spectra.

Fig. 3(a) Ba 3d XPS narrow scan spectra of BST surface etched under BCl₃/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

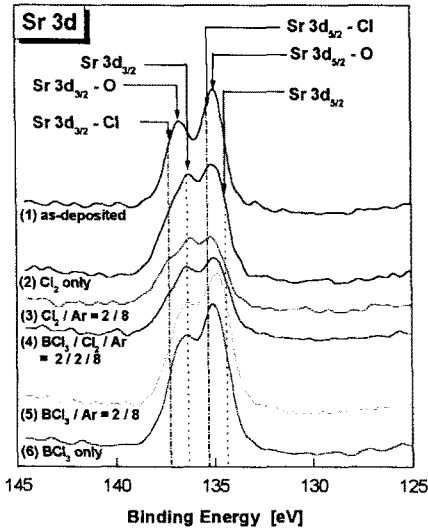


그림 3(b) BCl₃/(Cl₂+Ar) 가스비에 따라 식각된 BST 박막 표면에서의 Sr 3d XPS narrow scan spectra

Fig. 3(b) Sr 3d XPS narrow scan spectra of BST surface etched under BCl₃/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

대적으로 많이 남아 있기 때문인 것으로 생각되어진다. 3(b)의 (2)-(6)의 그림에서 134.5 eV 부근에서 피크의 크기가 커지게 보이는 것은 Sr-O의 피크가 커지는 것이 아니라 Sr 3d_{5/2}-Cl 피크와 Sr 3d_{5/2} 피크의 결합으로 인하여 134.5 eV 부근에서 피크의 크기가 커진 것으로 생각 되어진다. 135.4 eV의 binding energy에

서 Sr 3d_{5/2}-Cl 피크가 존재한다고 예상된다. 또한 137.2 eV의 binding energy에서 피크가 넓어진 것을 볼 수 있는데 이부근에서 Sr 3d_{3/2}-Cl의 결합이 존재한다고 예상 할 수 있다.

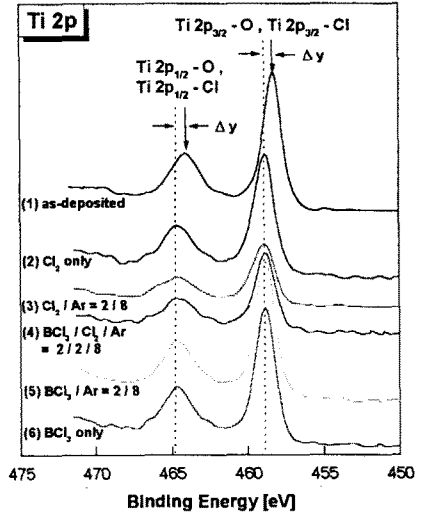


그림 3(c) BCl₃/(Cl₂+Ar) 가스비에 따라 식각된 BST 박막 표면에서의 Ti 2p XPS narrow scan spectra

Fig. 3(c) Ti 2p XPS narrow scan spectra of BST surface etched under BCl₃/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

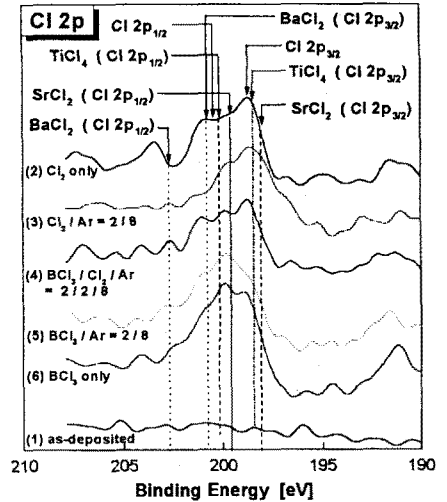


그림 3(d) BCl₃/(Cl₂+Ar) 가스비에 따라 식각된 BST 박막 표면에서의 Cl 2p XPS narrow scan spectra

Fig. 3(d) Cl 2p XPS narrow scan spectra of BST surface etched under BCl₃/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

그림 3(c)는 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 (Ba,Sr)TiO₃ 박막 표면의 Ti 2p 피크의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. 그림 3(c)에서 살펴보면 TiO₂ 피크는 화학적인 반응에 의하여 Δy (=0.6 eV)

정도의 높은 binding energy로 shift되었다. 더군다나 TiO_2 와 $TiCl_4$ 가 458.5 eV~458.7 eV에서 관찰되기 때문에 구별이 어렵다.⁽⁵⁾

그림 3(d)는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 (Ba,Sr) TiO_3 박막 표면의 Cl 2p 피크의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. 그림 3(d)의 Cl 2p 피크의 narrow scan 스펙트럼은 Cl-Cl, $TiCl_4$, $BaCl_2$ 및 $SrCl_2$ 결합과 같은 네가지 결합 형태로 분리할 수 있다. 화학적으로 반응하지 않은 Cl 2p narrow scan 스펙트럼은 각각 198.7 eV와 200.4 eV의 binding energy를 갖는 Cl 2p_{3/2}와 Cl 2p_{1/2}인 두 개의 피크로 분리할 수 있다. 그림 6(d)에서 살펴보면, Ba, Sr, Ti 및 Cl 2p_{3/2} 래디컬 사이에 화학적인 반응으로 각각 202.5 eV, 199.85 eV 및 198 eV의 binding energy를 갖는 $BaCl_2$ 결합, $TiCl_4$ 결합 그리고 $SrCl_2$ 결합형태를 갖는 것이 분명하다. 또한 Cl 2p_{1/2}의 경우에도 1.8 eV 정도 높은 binding energy 부근에서 Cl 2p_{3/2}와 같이 나타난다. 위의 결과에서 나타 나듯이 B 래디컬과 반응하는 것은 발견하기 힘들었다. 하지만 B

Pt, SiO_2 및 PR과의 선택비는 각각 0.66, 0.37 및 0.28이었다. OES를 통하여 Cl 래디칼이 $Cl_2/Ar=8/2$ 플라즈마에 BCl_3 가스를 10% 첨가했을때 가장 많고, 이는 (Ba,Sr) TiO_3 박막을 식각하는데 도움을 준다는 것을 확인 하였다. 식각된 (Ba,Sr) TiO_3 박막의 표면 반응이 XPS 분석으로 연구되었다. 이는 enhancement 식각이 Ba-O 결합을 파괴하고 Ba와 Cl 사이에 화학적인 반응을 하여 $BaCl_2$ 결합 형태로 제거하기 위하여 필요하다. Sr은 Cl과의 화학적인 반응에 의한 식각은 매우 적고 물리적인 스퍼터링에 의해 제거된다. 물론 $SrCl_2$ 의 형태로 반응을 하고 있음을 확인 하였으나 이는 Sr제거에 많은 도움이 되지 않는다는 것을 또한 확인 하였다. Ti와 Cl 사이에는 화학적인 반응을 하고 $TiCl_4$ 결합 형태로 용이하게 제거된다. 식각 후 SEM 사진으로 확인한 결과 식각 각도가 약 65-70° 정도였다. 실제로 Gbit급 소자에 적용하기 위해서는 80° 이상의 식각각도를 요구하고 있는데 이를 위해서는 더욱 연구가 필요하다고 생각 되어진다.

이 연구는 98년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과임. (과제번호: 981-0908-033-2)

[참 고 문 헌]

- [1] K. One, T. Horikawa, T. Shibano, N. Mikami, T. Kuroiwa, and T. Kawahara, IEDM 98, 803, 1998
- [2] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 5187, 1994
- [3] T. Kawakubo, K. Abe, S. Komatsu, K. Sani, N. Tyanase, and H. Mochizuki, IEDM 96, 675, 1996
- [4] Seung-Bum Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, and Guen-Young Yeom, J. Vac. Sci. Tech. A 17(4), 2156, 1999
- [5] Hand Book of X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by J. Chastain (Perkin Elmer, 1992), p. 72.

의 래디컬은 식각 마스크인 PR이나 SiO_2 와 반응하여 이들막의 식각 속도를 줄여 와의 선택비를 증가 시키는데 도움을 주고 또한 BCl_3 가스를 조금 첨가하여 Cl 래디칼의 밀도와 전체 이온밀도를 높여 (Ba,Sr) TiO_3 박막의 식각률을 높이는 결과를 낳는다고 예상 할 수 있다.

2.2.5 식각된 (Ba,Sr) TiO_3 박막의 단면

그림 4는 $Cl_2/Ar=2/8$ 플라즈마에 BCl_3 가스를 5% 첨가하여 식각 하였을때의 단면을 찍은 SEM사진을 나타낸 것이다. 식각 각도가 약 65-70° 정도로 나타나였다. 실제로 Gbit급 소자에 적용하기 위해서는 80° 이상의 식각각도를 요구하고 있는데 이를 위해서는 더욱 연구가 필요하다고 생각 되어진다.

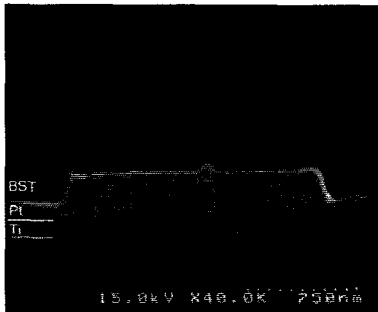


그림 4. $BCl_3/Cl_2/Ar = 0.5/2/8$ 으로 식각된 BST 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 4. The cross sectional SEM photograph of etched BST film etched by $BCl_3/Cl_2/Ar = 0.5/2/8$.

3. 결 론

본 연구에서는 $Cl_2/Ar=8/2$ 플라즈마에 BCl_3 가스를 첨가하여 ICP 장치로 (Ba,Sr) TiO_3 박막의 식각 특성을 연구하였다. rf power가 600 W, dc bias voltage가 -250 V, 반응로 압력이 10 mTorr인 공정 조건에서 (Ba,Sr) TiO_3 박막을 식각하였다. $Cl_2/Ar=8/2$ 플라즈마에 BCl_3 가스를 10% 첨가하였을 때 (Ba,Sr) TiO_3 박막의 식각률은 480A/min 이었고.