

SF₆/Ar 가스 플라즈마에 의한 SrBi₂Ta₂O₉ 박막의 식각 메커니즘 연구

김동표, 서정우, 김창일
 중앙대학교 전자전기공학부

Study on mechanism for etching of SrBi₂Ta₂O₉ thin film in SF₆/Ar gas plasma

Dong-Pyo Kim, Jung-Woo Seo, Chang-Il Kim
 School of Electrical and Electronic Engineering, Chung-Ang University

Abstract - In this study, SrBi₂Ta₂O₉(SBT) thin films were etched as a function of SF₆/Ar gas mixing ratio in magnetically enhanced inductively coupled plasma(MEICP) system for a fixed rf power, dc-bias voltage, and chamber pressure. The etch rate of SBT thin film was 1500 Å/min and the selectivities of photoresist (PR) and SiO₂ to SBT thin film were 0.48 and 0.62, respectively when the samples were etched at a rf power of 600W, a dc-bias voltage of -150V, a chamber pressure of 10 mTorr and a gas mixing ratio of SF₆/(SF₆+Ar)=0.1. In order to examine the chemical reactions on the etched surface, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and secondary ion mass spectrometry(SIMS) were done.

1. 서 론

고집적화 FRAM 제작을 위하여 좁은 면적에 충분한 전하를 축적 할 수 있는 유전상수가 큰 유전재료의 개발이 요구되어 왔다. 고유전율 재료로는 PZT, SBT, BLT 등이 연구되고 있다. 이들 박막 중에서 SBT 박막은 박막의 피로(fatigue)가 없고 낮은 동작 전압에서 동작하는 장점으로 인하여 FRAM의 캐패시터 재료로서 크게 각광을 받고 있다. 이러한 강유전체 박막의 형성 기술 개발을 위한 노력으로 인하여 안정된 SBT 박막의 제작이 가능하게 되었으나, SBT 박막을 고밀도 FRAM에 적용하기 위해서는 SBT 박막 및 전극 재료의 건식 식각 기술의 확보가 필수적임에도 불구하고 초보적인 단계에 머물고 있어 식각 기술의 개발이 시급한 실정이다.

이러한 요구에 부응하여 최근에 전극 재료의 가장 유망한 후보 재료의 하나인 Pt를 전극으로 사용한 SBT 박막에 의한 커패시터(capacitor)의 제조기술이 시도되고 있다. 그러므로, SBT 박막에 대한 식각 기술의 연구가 필요하며, 또한 산업 현장의 FRAM 제작공정에 적용될 수 있는 식각 속도의 확보와 감광막(photoresist)을 마스크 재료로 사용하고, 수직 형상(vertical etched profile)을 얻을 수 있는 고밀도 플라즈마를 이용한 건식 식각 기술의 확보가 절실히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 MEICP 식각장비를 이용하여 SBT 박막의 식각 메커니즘을 규명하였다. SF₆/Ar 가스 조성비를 변화하면서 SBT 박막을 식각하고, 식각된 SBT 박막 표면에서의 화학적 반응은 XPS로 분석하였다. XPS 분석과 SIMS의 분석 결과를 비교 검토하여 SBT 박막의 식각 mechanism을 규명하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

SBT 박막의 식각 특성을 연구하기 위하여, SBT 박막은 SF₆/Ar 가스 플라즈마로 MEICP 식각 장비를 이용하여 식각되었다. 2000 G의 영구자석 4쌍이 chamber 측벽에 위치하고 있고, 플라즈마의 발생과

dc-self bias를 위하여 13.56 MHz의 rf가 상하부의 전극에 각각 인가 되었다. SBT 박막 식각은 SF₆/Ar의 가스 혼합비를 변화하면서 수행하였다. 각각의 식각 조건에 대한 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 SiO₂와 PR에 대한 선택비를 측정하였다. 식각된 SBT 박막 표면에서의 화학 반응의 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS로 수행하였다. 에너지원으로는 250 W Al Ka (1486.6 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⁺ 이온이 사용되었다.

2.2 실험 결과 및 고찰

그림 1은 SF₆/(SF₆+Ar)의 가스 혼합비를 변화하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 Pt, SiO₂, PR의 식각 선택비를 나타내고 있다. 이 때 식각 공정 조건은 600 W의 rf power, -150 V의 dc-bias 전압, 10 mTorr의 반응로의 압력으로 고정하였다. 그림1에서 보이는 것과 같이 SF₆/(SF₆+Ar)=0.1까지 SBT의 식각 속도가 증가하고, SF₆의 가스 양이 더욱 증가함에 따라 SBT의 식각속도는 감소하였다. 따라서 SBT 박막을 식각 하는데 있어서 Ar 이온 충돌에 의하여 SBT 박막 물질을 활성화 시키고, F 라디칼과의 화학 반응을 하여 식각 된다고 판단된다. SBT 박막에 대한 SiO₂, PR의 식각 선택비를 살펴보면, SBT에 대한 SiO₂와 PR의 식각 선택비는 모두 감소하였다. 이는

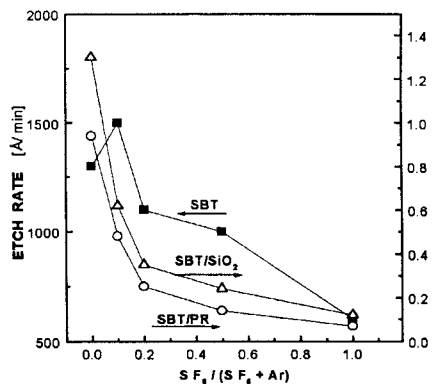


그림 1 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 대한 SBT와 Pt의 식각 속도 변화. 코일 rf power 600 W, dc-bias 전압 -150 V, 반응로의 압력 10 mTorr.

SBT 박막은 Ar 이온 도움에 의한 화학적 식각에 의하여 보다 효율적으로 식각되나, SiO₂와 PR은 화학적 식각이 더욱 강하게 작용하기 때문이라 생각할 수 있다. SF₆/(SF₆+Ar)=0.1인 경우에, SBT의 식각 속도는 1500 Å/min이고, PR의 식각 선택비는 0.48이었고, SiO₂의 선택비는 0.62이었다.

SF₆ 가스 플라즈마에서의 SBT, Pt, SiO₂, PR 박막의 식각 특성을 알아보기 위하여 OES를 이용하여 Ar 원자(751.3nm)와 F 라디칼의 (623 nm) 신호를 그림 2에 나타내었다. Ar은 SF₆의 양이 증가함에 따라 원자 밀도의 세기가 감소하고, F 라디칼의 세기는 SF₆/(Ar+SF₆)=0.5 까지 증가하다가 순수한 SF₆ 플라즈마에서는 F 라디칼의 세기가 감소하였다.

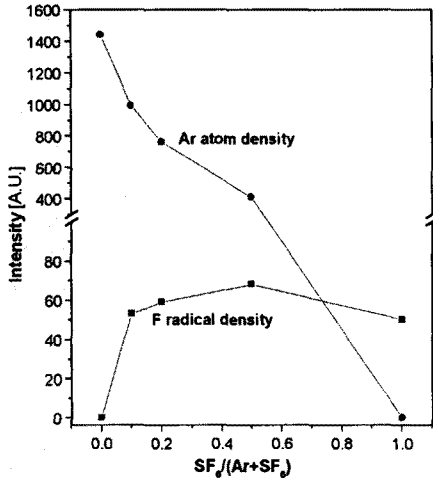


그림 2. SF₆/(Ar+SF₆) 플라즈마에서 SF₆가스의 첨가에 대한 Ar 원자(751.3 nm)와 F 라디칼(623 nm)의 상대적 밀도 변화.

그림 3은 SBT 박막의 주요 구성 성분인 Sr 3d peak에 대한 narrow scan spectra 나타내고 있다. 식각 전의 시료와 SF₆/(SF₆+Ar)=0.1 가스 혼합비에서 식각 한 시료에서 추출한 것이다. 그림 3을 살펴보면, Sr 3d의 narrow spectrum이 double peak의 형태로 나타나고 있고, 이 double peak는 Sr-O 결합에 의한 것으로 판단되어진다. 그림3에서 나타난 것과 같이 SF₆가 첨가됨에 따라, SBT 박막 내의 Sr peak의 intensity가 감소하고, broadening하여 졌다. 이는 Sr이 S와 F 라디칼과 반응을 하고 있음을 의미한다. 식각 전의 시료인 그림 3(a)에서 SBT 박막 내에서의 Sr peak는 134.7 eV와 136.5 eV의 결합 에너지에서 각각 Sr 3d_{5/2}-O와 Sr 3d_{3/2}-O 결합을 관찰하였다. 그림 3(b)에서 Sr-O 결합보다 약 0.6 eV 결합 에너지가 작은 peak의 intensity가 증가하였고, 이는 Sr이 F 라디칼과 화학 반응을 하지만 반응 생성물인 SrF_x가 보통 비휘발성이기 때문에 제거되지 않고 식각된 표면에 잔류하기 때문이다. 또, Sr-O 결합보다 약 0.3 eV 결합에너지가 작은 peak의 세기가 증가하였고, 이는 Sr이 S 라디칼과의 반응을 하고 식각된 표면에 존재하고 있기 때문이라 판단된다.

그림 4는 SBT 박막의 주요 구성 원소인 Bi 4f peak에 대한 narrow scan spectrum을 나타낸 것이다. 그림 4를 살펴보면, Bi 4f의 peak는 166.1 eV와 166.3 eV 결합 에너지에서 Bi-O 결합을 하고 있다. 그림 4(b)에서 SF₆가스가 첨가되었을 때, Bi-O의 peak intensity가 감소하였을 뿐, Bi와 S나 F 라디칼과의 결합을 나타내는 peak의 증가가 나타나지 않았다. 이는 Bi가 F 라디칼과 쉽게 반

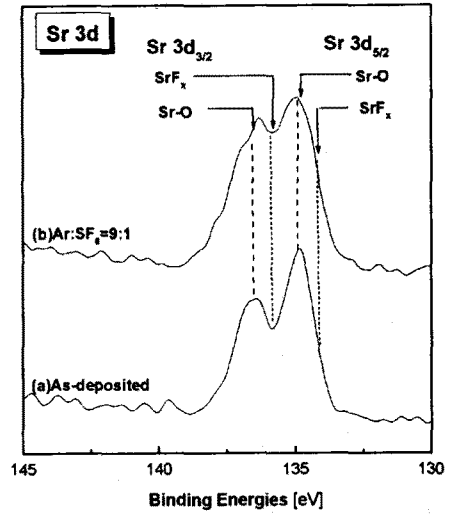


그림 3. 식각된 SBT 박막의 SF₆/(SF₆+Ar) 플라즈마의 가스 혼합비에 대한 시료 표면의 Sr 3d peak의 narrow scan spectra. (RF power=600 W, dc-bias voltage=-150V, Chamber pressure=10 mTorr)

응을 하지 않고, Ar 이온의 충돌에 의하여 식각되기 때문이라 생각된다.

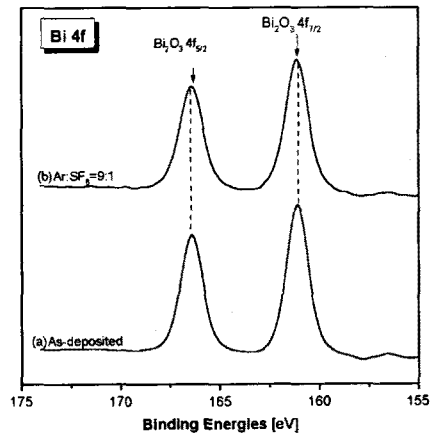


그림 4. 식각된 SBT 박막의 SF₆/(SF₆+Ar) 플라즈마의 가스 혼합비에 대한 시료 표면의 Bi 4f peak의 narrow scan spectra. (RFpower=600W, dc-bias voltage=-150, Chamber pressure=10 mTorr)

그림 5는 SBT 박막의 주요 구성 원소인 Ta 4f peak에 대한 narrow scan spectrum을 나타낸 것이다. 그림 5를 살펴보면, Ta 4f의 peak는 Ta-O, Sr-Ta-O 및 TaF_x결합으로 분리할 수 있다. SBT 박막 내에서 Ta는 26.80와 28.72의 결합에너지에서 Ta_{4f} peak, 25.58 eV와 27.47 eV의 결합에너지에서 Sr-Ta-O peak와 27.37eV와 29.27eV의 결합에너지에서 TaF_x peak가 관찰되었다. SF₆/(SF₆+Ar)=0.1일 때 Ta-F의 결합이 나타났는데, 이는 Ta이 F 라디칼과 화학 반응을 함을 나타내고 있다. Ta의 peak의 intensity가 감소하였고, 이 결

파는 Ta이 F가 화학반응을 하고, Ar 이온 충돌의 도움을 받아서 식각 되기 때문이라 생각된다.

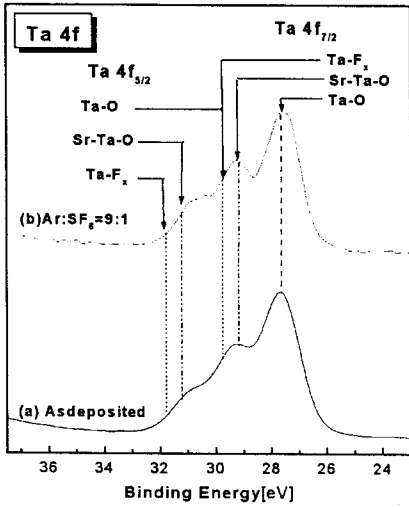


그림 5. 식각 된 SBT 박막의 SF₆/(SF₆+Ar) 플라즈마의 가스 혼합비에 대한 시료 표면의 Ta 4f peak의 narrow scan spectra. (RF power=600 W, dc-bias voltage=-150 V, Chamber pressure=10 mTorr)

그림 6은 SF₆/(SF₆+Ar)=0.1 가스 혼합비에서 식각 한 시료에서 추출한 F 1s의 narrow scan spectrum이다. 화학 반응을 하지 않은 F 1s peak이 685 eV의 결합 에너지에서 관찰 되었고, F 1s peak 보다 약 5eV의 결합 에너지에서 F-M(Sr,Ta) peak이 관찰 되었다. 이 결과에서 F이 SBT의 구성 성분인 Sr과 Ta과 화학 반응을 하고 있음을 알 수 있었다.

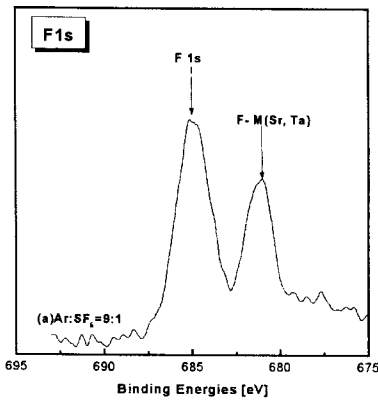


그림 6. 식각 된 SBT 박막의 SF₆/(SF₆+Ar) 플라즈마의 가스 혼합비에 대한 시료 표면의 F 1s peak의 narrow scan spectra. (RF power=600 W, dc-bias voltage=-150, Chamber pressure=10 mTorr)

그림 7는 CF₄/(Ar+CF₄)=0.1 가스 플라즈마로 식각 한 시료에서 추출한 mass analysis 결과이다. SBT 박막을 구성하는 주요 구성 원소 인 Sr, Bi, Ta는 각각 88.09

a.m.u, 208.9 a.m.u와 180.9 a.m.u에서 검출되었다. 15.8 a.m.u 과 18.9 a.m.u, 32.06 a.m.u에서 각각 O, F와 S가 검출되었다. 그리고, SrO, Sr₂O 및 TaO가 104.09 a.m.u, 191.7 a.m.u 와 196.9 a.m.u에서 각각 검출되었으며, SrF, SrS가 107.09 a.m.u와 119.62 a.m.u에서 검출되었다. 그리고, 218.94 a.m.u.에서 TaF₂가 존재하고 있다. 위에서 언급한 바와 같이 Sr이 F 및 S와 반응을 하고, Ta도 F 과 반응함을 확인 하였다. SIMS 장비의 측정 한계 때문에, Ta-S결합이 검출을 검출 할 수 없었으나 TaS_x결합이 존재함을 예상할 수 있다.

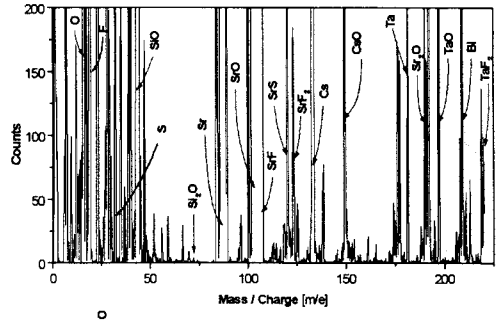


그림 7 SF₆/(SF₆+Ar) = 0.1 가스 플라즈마로 식각 된 SBT 박막 표면의 SIMS를 이용한 질량 분석결과.

3. 결 론

본 논문에서는 SBT 박막의 식각 특성을 연구하기 위하여, SBT 박막을 MEICP 식각장비를 사용하여 SF₆ /Ar 가스 플라즈마로 식각 하였다. 0.1의 SF₆ / (SF₆ +Ar)의 가스 혼합비, 600 W의 rf power , -150 V의 dc-bias 전압, 10 mTorr의 반응로 압력으로 SBT 박막을 식각 하였을 때, SBT 박막의 식각 속도는 1500 Å/min 이었고, 이때 SBT 박막에 대한 PR의 식각 선택비가 0.48 이었고, SiO₂의 식각 선택비는 0.69 이었다. SBT 박막의 시각에서 식각 손상으로 작용 할 수 있는 rf power나 dc bias 전압을 줄이면서 높은 식각 속도나 선택비를 얻을 수 있는 공정 조건을 위하여 SBT의 구성물질인 Sr, Bi, Ta을 효과적으로 제거 할 수 있는 식각 가스에 관한 연구가 필요하다..

(참 고 문 헌)

- [1] Peter Zurcher, Robert E. Jones, Peir Y. Chu, Deborah J. Taylor, Bruce E. White, Jr., Sufi Zafar, Bo Jiang, Yeong-Jih Tom Lii, and Sherry J. Gillespie, "Ferroelectric Nonvolatile Memory Technology: Applications and Integration Challenges", IEEE Transactions on Components, Packing and Manufacturing Technology A, 20(2), pp 175-181, 1997.
- [2] Seshu B. Desu and Wei Pan, " Reactive etching of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films", Appl. Phys. Lett. 68(4), pp. 566-568, 1996.
- [3] Seung-Bum Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, Geun-Young Yeom, "Study on Surface Reaction (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films by High Density Plasma Etching", J. Vac. Sci. Technol. A, 17(4), Jul/Aug. pp 2156-2161, 1999.
- [4] Glowing Discharge Process, edited by Brian Champman(Wiley inter science, New York, 1980)