

## MEICP에 의한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 식각 메커니즘에 관한 연구

### A Study on the Etching Mechanism of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films using MEICP

민병준\*, 김창일\*  
(Byung-Jun Min, Chang-II Kim)

#### Abstract

In this study, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (BST) thin films were etched with a magnetically enhanced inductively coupled plasma(MEICP) as a function Ar/CF<sub>4</sub> gas mixing ratio. Experiment was done by varying the etching parameters such as rf power, dc bias voltage and chamber pressure. The maximum etch rate of the BST films was 1700 Å/min under CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+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) studies shows that there are surface reaction between Ba, Sr, Ti and C, F radicals during the etching. To analyze the composition of surface residue remaining after the etching, films etched with different CF<sub>4</sub>/Ar gas mixing ratio were investigated using XPS.

**Key Words(중요용어)** : FRAM, BST, Etching, Ar/CF<sub>4</sub>, MEICP, XPS

#### 1. 서론

최근의 정보 통신의 발달로 인해 가속화된 반도체 소자의 집적화 및 소형화와 컴퓨터의 빠른 발달로 인하여 Gbit급의 DRAM의 필요성에 직면하게 되었다. Gbit급 DRAM을 실현하기 위해서는 소자의 정전용량이 커야하므로, 커패시터 유전물질로 유전상수 값이 큰 물질을 사용하거나 유전체 막 두께를 얇게 해야만 한다. 그러나 박막의 두께를 얇게 하는 데는 물리적인 한계에 이르렀기 때문에, 유전상수가 큰 물질을 사용해야 한다.<sup>[1][2]</sup> 이런 물질들 중에서 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (BST)는 DRAM의 동작온도에서 상유전성을 나타내므로 강유전체의 분극 반전에 따른 열화 및 그에 따른 피로현상을 억제시킬 수 있고, 낮은 누설 전류로 DRAM의 재충전 특성을 개선시킬

수 있는 장점이 있다.<sup>[2][3]</sup> Gbit급 DRAM을 제작하기 위해서는 BST 박막의 패턴을 반드시 형성해야 하며 최적화된 식각공정을 확보해야 하기 때문에, BST 박막의 식각에 대한 연구가 필요하다.

#### 2. 실험방법

BST 박막을 MEICP 장비를 이용하여 Ar/CF<sub>4</sub>의 가스 혼합비에 따른 식각 특성에 관하여 실험하였고, 이에 대한 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 식각전후의 BST 박막의 표면에 대하여 XPS를 이용하여 연구하였다. Ar과 CF<sub>4</sub>의 혼합비를 다르게 하여 식각하였을 때, 각각의 원소들이 상대적인 비를 구하여 어떤 효과에 의해서 식각되고 제거되었는지를 분석하였다. 이때 사용된 장비는 VG Scientific사의 ESCALAB 220-IXL이었고, 250 watts의 Al K $\alpha$  (1486.6 eV) 방사를 사용하였다. XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 CAMECA IMS6F SIMS로 mass 분석을 수행하였다. SIMS 원으로는 1.11 kV

\* : 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 동작구 흑석동 중앙대학교, Fax: 02-812-9651  
E-mail : june74@ms.cau.ac.kr)

와 10.68~10.92 nA의 Cs<sup>+</sup> 이온이 사용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar/CF<sub>4</sub> 가스의 혼합비에 따른 BST 박막의 식각율과 식각 마스크 물질로 사용된, SiO<sub>2</sub>와 PR의 선택비 및 하부 전극인 Pt와의 선택비를 나타낸 것이다. 이때 rf power/dc-bias 전압은 600 W/-300 V, 반응로의 압력은 10 mTorr로 고정시켰다. Ar의 비율이 높을수록 BST의 식각율은 증가하고, SiO<sub>2</sub>와 PR에 대한 선택비도 좋아졌다. Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비가 9/1인 조건에서 BST의 식각율은 1700 Å/min으로 가장 높았다. 이는 BST를 식각하는데 있어서 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 더욱 크게 작용하기 때문인 것으로 생각된다.<sup>[3]</sup> 따라서 BST 박막의 식각은 스퍼터링과 F 라디칼에 의한 화학적인 식각에 의해서 더욱 효율적으로 이뤄짐을 알 수 있다. 이 때의 PR 및 SiO<sub>2</sub>와의 선택비는 각각 0.45, 0.31이었다. BST와 Pt의 선택비는 Ar의 첨가비가 높을수록 낮아지는데, 이는 Ar 스퍼터링 효과가 Pt를 식각하는데 있어서 더욱 많이 작용한다는 것을 의미한다.

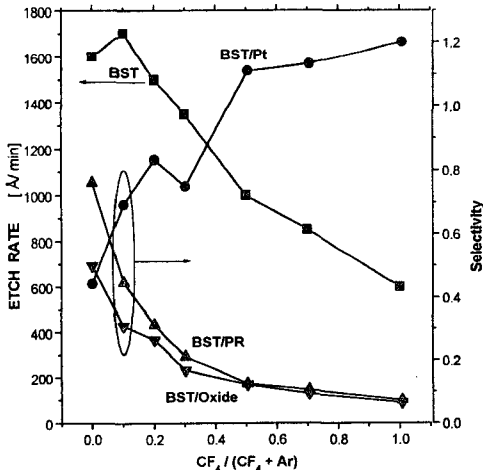


그림 1 Ar/CF<sub>4</sub>의 혼합비에 따른 BST 박막의 식각율 및 선택비

표 1은 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비 변화에 따라 식각된 BST 박막 표면의 상대적인 원소비를 나타내었다. BST 박막 표면에서 상대적인 원소비는 CF<sub>4</sub> 10%일 때 가장 적은 양을 나타낸다. 이는 Ba, Sr, Ti가 F 라디칼에 의한 화학적인 식각에 영향을 받았으며,

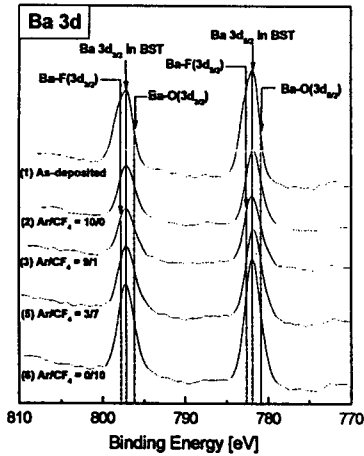
또한 이때 Ar 이온에 의한 스퍼터링의 도움을 받았다고 생각된다. O의 경우에는 10% CF<sub>4</sub>에서 상대적으로 가장 적은 양을 나타내고 있는데, 이는 O를 식각하기 위해서는 화학적인 식각이 더욱 효과적이고 또한 스퍼터링의 도움을 받는 것으로 생각할 수 있다. F의 경우는 CF<sub>4</sub>의 비를 높게 해서 식각한 시료에서 F의 상대적인 양이 많이 나타나는데, 이는 CF<sub>4</sub>의 첨가가 증가할수록 그만큼 많이 생성된 F 라디칼들이 Ba, Sr과 결합하지 못하고 그대로 BST 박막 표면에 남아있기 때문이라 생각된다.

표 1. Ar/CF<sub>4</sub> 가스의 첨가율에 따라 식각된 BST 박막의 상대적인 원소의 비

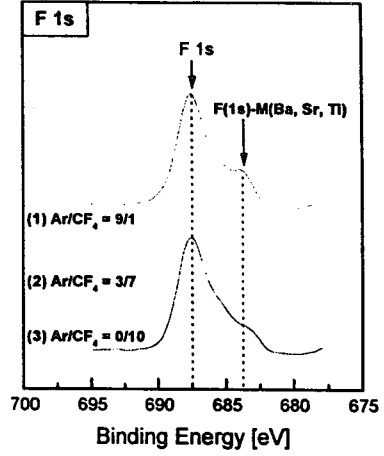
Atom Gas	Ba	Sr	Ti	O	C	F
As-dep	4.164	5.301	9.222	38.668	42.645	0
Ar	7.018	11.638	6.458	28.079	46.765	0
Ar/CF <sub>4</sub> =9/1	1.881	3.813	1.468	8.086	23.01	57
Ar/CF <sub>4</sub> =3/7	2.131	3.828	1.829	8.22	24.662	59.135
CF <sub>4</sub>	2.323	4.318	2.024	8.977	27.087	60.12

BST 박막이 실제로 F 라디칼과 어떻게 결합하고 있는지를 분석하기 위해서 XPS narrow scan을 수행하였다. 그림 6은 Ar/CF<sub>4</sub> 가스의 다양한 비에 따라 식각된 BST 박막 표면의 (a) Ba 3d, (b) Sr 3d, (c) Ti 2p, (d) F 1s의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. 그림 6(a)에서 Ba 3d는 782 eV와 797.2 eV에서 double peak로 나타난다. Ba 3d peak는 binding energy가 각각 782.7 eV와 780.9 eV인 Ba 3d<sub>5/2</sub>-F와 Ba 3d<sub>5/2</sub>-O 결합 peak가 존재하리라 생각된다. 또한 Ba 3d<sub>3/2</sub>의 경우에서도 Ba 3d<sub>5/2</sub>와 같이 나타남을 보인다. 그림에서 나타내는 것과 같이 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 Ba peak는 증가하며 broadening해졌다. 이는 Ba이 F 라디칼과 화학반응을 하지만 반응 생성물인 BaF<sub>x</sub>가 비휘발성이기 때문에 제거되지 않고 표면에 잔류하기 때문이다.

그림 6(b)는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막 표면의 Sr 3d peak의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. Sr 3d 스펙트럼은 135.55 eV와 137.25 eV에서 각각 Sr 3d<sub>5/2</sub>와 Sr 3d<sub>3/2</sub>의 double peak로 나타나며, 135.05 eV와 134.4 eV의 binding

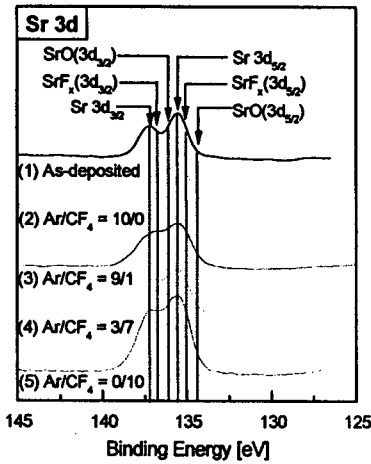


(a) Ba 3d



(d) F 1s

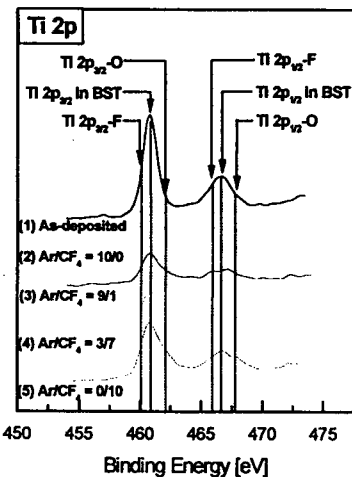
그림 6 Ar/CF<sub>4</sub> 가스비에 따라 식각된 BST 박막 표면에서의 XPS narrow scan



(b) Sr 3d

energy에서 각각 Sr 3d<sub>5/2</sub>-F와 Sr 3d<sub>5/2</sub>-O의 peak가 존재하는 것으로 판단된다. CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 peak가 커지며 broadening해지는데, 이는 BST 박막이 식각되면서 Sr-Ti-O와 Ba-Ti-O의 결합이 끊어지고 Ba, Ti가 Sr에 비해서 비교적 쉽게 제거되는 반면, Sr은 비휘발성인 SrF<sub>x</sub>를 형성하여 상대적으로 표면에 많이 남아 있기 때문인 것으로 생각된다.

그림 6(c)는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막 표면의 Ti 2p peak의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. Ti 2p 스펙트럼은 460.8 eV와 466.65 eV에서 각각 Ti 2p<sub>3/2</sub>와 Ti 2p<sub>1/2</sub>의 double peak로 나타난다. 또한 462.1 eV에서 Ti 2p<sub>3/2</sub>-F의 peak이 존재하는 것으로 판단되며, 이는 CF<sub>4</sub>의 첨가가 증가할수록 조금 증가한다. 이는 Ti의 경우 F 라디칼과의 화학반응을 통해 Sr, Ba에 비해 상대적으로 휘발성이 있는 반응 생성물을 형성하기 때문이라 생각된다.



(c) Ti 2p

그림 6(d)는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막 표면의 F 1s peak의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. F 1s peak은 화학반응을 하지 않은 F peak와 금속원소와 반응을 한 F-Metal (Ba, Sr, Ti) peak로 분리할 수 있다. 687.15 eV에서 F의 peak이 나타나고 684 eV에서 F-Metal peak이 나타나며, CF<sub>4</sub>의 첨가에 따라 증가하게 된다. 이는 CF<sub>4</sub>의 양이 증가함에 따라 상대적으로 Ar의 양이 감소

하여  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  및  $TiF_4$ 의 식각이 감소되고 또한 많이 생성된 F radical이 Ba 등과 결합하지 못하고 그대로 BST 표면에 남아 있기 때문이라 생각된다.

그림 7은  $Ar/CF_4=9/1$  조건에서 식각된 BST 박막의 표면에 대하여 SIMS 분석을 한 결과이다. BST 박막은 BaO, Ba-Ti-O, SrO, Sr-Ti-O 등이나,  $TiO_2$ ,  $BaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $TiF_3$ ,  $TiF_4$ 의 형태로 결합하고 있음을 확인하였다. 또한 Ba, Sr, Ti의 원소들이 F과 결합하지 못하고 스퍼터링에 의하여 제거되는 경우도 존재할 것으로 예상된다

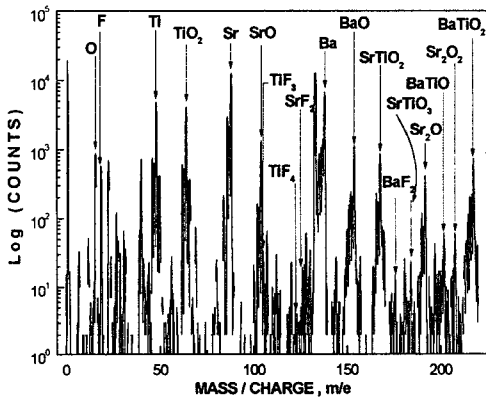


그림 7  $Ar/CF_4=9/1$ 에서 식각된 BST 표면을 SIMS를 이용한 이차이온 질량 분석

#### 4. 결론

BST 박막의 최대 식각율은  $1700 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었으며, BST와 Pt, PR,  $SiO_2$ 와의 선택비는 각각 0.6, 0.7, 0.5이었다. BST 식각은 Ar 이온에 의한 스퍼터링과 F에 의한 화학적인 식각이 동시에 작용할 때에 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 Ba과 Sr의 경우, F 라디칼과 반응을 하고 있지만,  $BaF_x$ 와  $SrF_x$ 의 비휘발성 때문에 쉽게 제거되지 못하고 표면에 남아있음을 나타내고 있다. Ti의 경우에는 Ti는 Ar에 의한 스퍼터링의 도움으로 Sr-Ti-O나 Ba-Ti-O의 결합이 끊어지고 F 라디칼과의 화학반응을 통해 Ba, Sr에 비해 상대적으로 높은 휘발성을 가진  $TiF_4$ 의 형태로 식각이 된다고 생각되며, 이때 Ar에 의한 스퍼터링의 도움을 받는다는 것을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구비(과제번호 : 981-0908-033-2)의 지원에 의하여 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami and K. Sato, "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, pp. 823-826, 1991
- [2] K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Watanabe, H. Aoki, Y. Miyasaka and T. Kikkawa, "A stacked capacitor with  $(Ba_x, Sr_{1-x})TiO_3$  for 256M DRAM", IEDM Tech. Digest, pp. 823-826, 1991.
- [3] Seung-Bum Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang and Geun-Young Yeom, "Study on surface reaction  $(Ba, Sr)TiO_3$  thin films by high density plasma etching", J. Vac. Sci. Tech. A 17(4), pp. 2156-2161, 1999