

Ar/CF₄/Cl₂ 유도결합 플라즈마에 의한 SBT 박막의 표면 손상

The Surface Damage of SBT Thin Film Etched in Ar/CF₄/Cl₂ Plasma

김동표*, 김창일*, 이철인**, 김태형***, 이원재****, 유병곤****,

(Dong-Pyo Kim*, Chang-Il Kim*, Cheol-In Lee**, Tae-Hyung Kim***, Won-Jae Lee****, Byung-Gon Yu****)

Abstract

SrBi₂Ta₂O₉ thin films were etched at high-density Cl₂/CF₄/Ar in inductively coupled plasma system. The etching of SBT thin films in Cl₂/CF₄/Ar were chemically assisted reactive ion etching. The maximum etch rate was 1300 Å/min at 900W in Cl₂(20)/CF₄(20)/Ar(80). As rf power increase, radicals (F, Cl) and ion(Ar) increase. The influence of plasma induced damage during etching process was investigated in terms of the surface morphology and the phase of X-ray diffraction. The chemical residue was investigated with secondary ion mass spectrometry.

Key Words: SBT, Cl₂/CF₄/Ar plasma, ICP, XRD, SIMS.

1. 서 론

최근 비휘발성 메모리(nonvolatile memory) 소자들 중에서 SBT, PZT 등 강유전체를 메모리셀을 구성하는 캐패시터의 유전체 재료로 이용한 강유전체 메모리에 대한 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. 지금까지의 활발한 연구의 결과, 피로현상이 없으며 누설전류가 적고 우수한 SBT 박막의 성장이 가능하게 되었다 [1]. 그러나, 기존의 DRAM(dynamic random access memory)의 CMOS 제조공정과 고집적화를 위하여서는 플라즈마를 이용한 건식 식각이 필요하다. 건식 식각 공정 중에 강유전체 박막이 플라즈마에 노출되면, 강유전체 박막이 대전

된 이온에 의하여 박막이 물리적 손상을 입게 되고, 또한 비휘발성 식각 부산물에 의하여 SBT 박막 표면에서 화학정량이 변화하게 되므로 SBT 강유전체 캐패시터의 전기적 특성이 변화하게 된다 [2]. 이원재 등 [3]은 1999년에 MERIE(magnetically enhanced reactive ion etching)와 Cl₂/CF₄/O₂와 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마를 이용하여 SBT 박막을 식각하고 O₂ 후열처리 과정을 통하여 플라즈마에 의한 손상이 회복되는 것을 보고하였고, Asami 등 [3] 또한 ECR(electron cyclotron resonance) 과 Ar 가스를 이용하여 열처리 후 금속 Bi가 Bi₂O₃로 산화되면서 누설전류가 감소하고 있다는 것을 각각 보고 하였다.

따라서, 본 연구에서는 Cl₂ 가스를 Ar/CF₄ 플라즈마에 첨가하였고, SBT 박막을 ICP 식각 장비를 이용하여 식각하였다. 식각 특성을 평가하기 위하여 가스의 혼합비를 변화하면서 식각 속도를 관찰하였다. 그리고, Ar 플라즈마와 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마를 이용하여 식각하고 후 열처리 전의 시료와 O₂ 분위기에서 후 열처리 한 시료와 표면의 변화를 SEM

* : 중앙대학교 전기전자공학부
(서울시 동작구 흑석동 221,
Fax : 02-812-9651
E-mail : cikim@cau.ac.kr)

** : 안산공과대학 전기과

*** : 여주대학 전기과

**** : 한국전자통신연구소

(secondary electron microscopy)를 이용하여 관찰하였다. 대전된 전하에 의한 SBT 결정상에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 XRD 분석을 하였고, $\text{Cl}_2/\text{CF}_4/\text{Ar}$ 플라즈마로 식각된 시료 표면에서의 비휘발성 식각 잔류물을 확인하기 위하여 SIMS (secondary ion mass spectrometry) 분석을 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 비저항 $0.85 \sim 1.15 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 (100) p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 6000Å의 SiO_2 층을 성장하였다. 전극과 SiO_2 층의 집착력을 강화하기 위하여 1000Å의 Ti층이 증착되었다. 그 위에 1000Å의 Pt가 스퍼터링 방법으로 증착된 뒤, 2000Å의 SBT 박막은 MOD방법으로 성장하였다. SBT의 박막은 전구체로 Strontium 2-ethylhexanoate, Bismuth 2-ethylhexanoate, tantalum ethoxide, 용매로 xylene을 사용하였다. Sr: Bi: Ta의 몰 비율이 0.8:0.4:2.0인 혼합 용액은 Pt 위에 spin-coating 된 후, hot plate 위에서 400°C 에서 10분 동안 pre-baking 하였다. Pre-baking 된 SBT 박막은 O_2 분위기 아래에서 10분 동안 800°C 에서 열처리하였다. 이와 같이 준비된 시료는 SBT/Pt /Ti / SiO_2 /Si 구조이다.

본 실험에 사용된 ICP 식각 장비는 플라즈마의 발생과 dc-self bias를 위하여 13.56 MHz의 rf가 각각 상·하부의 전극에 인가되었다. SBT 박막의 식각은 Cl_2 가스를 Ar/CF_4 플라즈마에 첨가하여 rf power의 변화에 대한 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 Pt에 대한 선택비를 측정하였다. 다른 식각 공정 변수는 800 W의 rf power, -200 V의 dc-bias 전압, 15 mTorr의 반응로의 압력으로 고정하였다. 식각 속도는 Tencor α -step surface profiler를 이용하여 측정하였다. 식각 전·후의 SBT 박막과 식각 후 열처리한 SBT 박막 표면의 변화는 SEM(scanning electron microscopy) 이용 관찰하였고, 결정상의 변화는 XRD(XRD-Rigaku RTP 300RC)를 이용 측정하였다. 식각 된 SBT 박막 표면에서의 비휘발성 식각 잔류물은 CAMECA IMS6F SIMS를 이용하여 질량 분석을 수행하였다. SIMS의 광원으로는 1.11 kV와 10.68~10.92 nA의 Cs^+ 이온이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 RF 전력의 변화에 따른 SBT 박막과 Pt의 식각 속도와 SBT 박막의 Pt에 대한 선택비를

나타내고 있다. 이때의 $\text{Cl}_2/\text{CF}_4/\text{Ar}$ 가스 혼합비는 2:2:6으로 고정하였다. 그림1를 살펴보면 700 ~ 900 W의 RF 전력의 범위까지 SBT 박막과 Pt의 식각 속도는 증가하였다. RF 전력이 증가함에 따라 플라즈마 밀도가 증가하였고, 이로 인하여 SBT와 Pt의 식각 속도를 증가 시켰다. 그러나 RF 전력의 증가에 따른 SBT 박막의 Pt에 대한 선택비는 그림 1에 나타난 것과 같이 감소하였다. 이는 SBT 보다 Pt가 Ar 이온의 물리적 식각에 의한 영향이 강하게 작용하기 때문이라 사료된다. RF 전력이 900 W 일 때 SBT의 식각 속도는 1300 Å/min 이었고, Pt의 식각 속도는 2200 Å/min 이었다. SBT의 Pt에 대한 선택비는 0.6이었다.

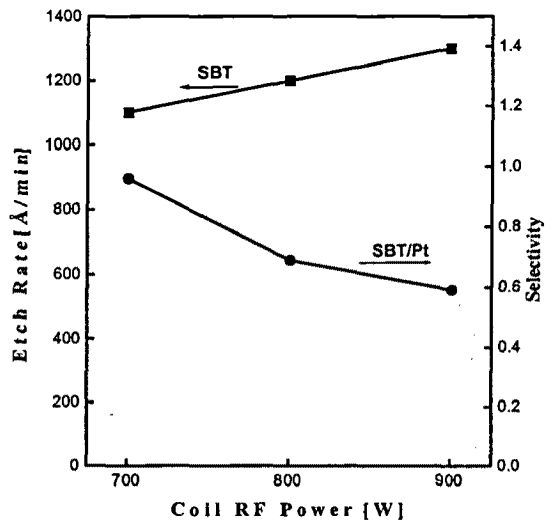


그림 1. RF 전력 변화에 대한 SBT박막의 식각 속도 변화 및 SBT 박막의 Pt 식각 선택도 변화. (DC-bias 전압 -250 V, 반응로의 압력 15 mTorr).

Fig. 1. The etch rate of SBT and the selectivity of SBT to Pt as a function of RF power. (DC-bias voltage of -250 V, and chamber pressure of 15 mtorr).

그림 2는 SBT 박막을 (a) 식각 전, (b) Ar, (c) $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{Cl}_2$ 플라즈마, (d) $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{Cl}_2$ 플라즈마로 식각하고 700°C 에서 1시간 후열 처리한 시료들의 표면을 SEM을 이용하여 측정한 사진들이다. 그림 2(a)에서 일정한 크기의 결정립이 SBT 박막의 표면에 균일하게 성장되어 있음을 나타내고 있다. 그러나, Ar 플라즈마와 $\text{Cl}_2/\text{CF}_4/\text{Ar}$ 플라즈마로 각각 식

각한 그림 2의 (b)와 (c)에서는 결정립이 평탄화 되어 있음을 알 수 있다. 이는 식각 공정 중에 Ar 이온이나 비휘발성 식각 부산물에 의하여 평탄화 되었기 때문이라 사료된다. 그러나, 700 °C와 산소 분위기 아래에서 결정립이 재생장 되는 것이 나타나고 있다.

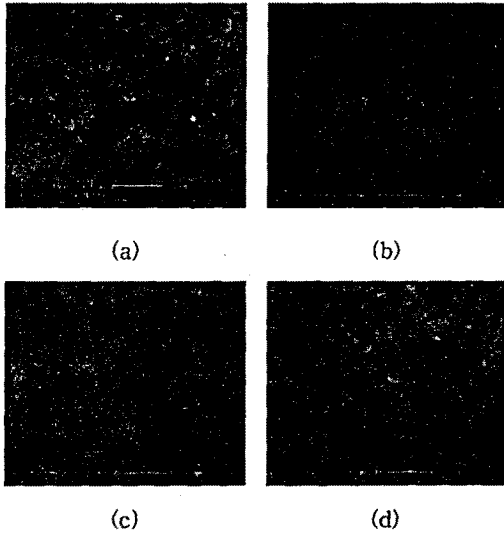


그림 2. 식각 전후의 시료와 식각 후 열처리한 SBT 시료의 표면 SEM 사진 (a) 식각 전 (b) Ar 플라즈마 (c) Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 (d) Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 식각 후 700 °C 에서 열처리.

Fig. 2. Surface morphologies of as-received, etched, and re-annealed SBT thin films. (a) As-received, (b) Ar plasma, (c) Cl₂/CF₄/Ar plasma, (d) Cl₂/CF₄/Ar plasma and annealing at 700 °C.

그림 3은 SBT 박막을 (a) 식각 전, (b) Ar, (c) Ar/CF₄/Cl₂ 플라즈마, (d) Ar/CF₄/Cl₂ 플라즈마로 식각하고 700 °C에서 1시간 후열 처리한 시료들에서 추출한 XRD 측정된 결과이다. 식각 전의 시료인 그림 3(a)의 XRD 패턴으로부터 SBT 박막이 다결정 상태를 알 수 있다. 그림 3의 (a)에서 SBT (105)와 (110) 결정상이 명확하게 보이고 있다. 그러나, Ar 플라즈마와 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마를 식각한 후 이 결정상의 세기가 조금은 감소하고 있으며, 700 °C에서 열처리한 시료인 그림 3(d)에서 SBT (105)와 (110) 결정상이 회복됨을 알 수 있다. 그러나, 그림 3의 XRD 패턴에서는 대전된 이온에 의한 표면 손상을

관찰 할 수 없었다.

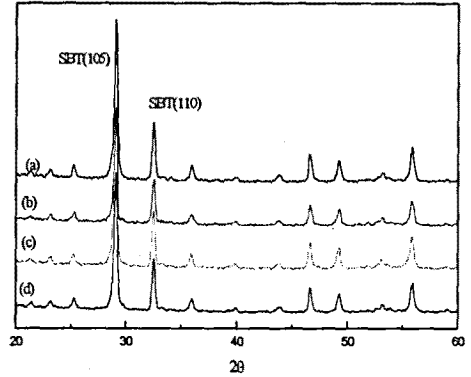


그림 3. 식각 전후의 시료와 식각 후 열처리한 SBT 시료에서 추출한 XRD 결과. (a) 식각 전 (b) Ar 플라즈마 (c) Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 (d) 700 °C에서 후열 처리.

Fig. 3. XRD patterns of as-received, etched, and re-annealed (a) As-received, (b) Ar plasma, (c) Cl₂/CF₄/Ar plasma, (d) Cl₂/CF₄/Ar plasma and annealing at 700 °C.

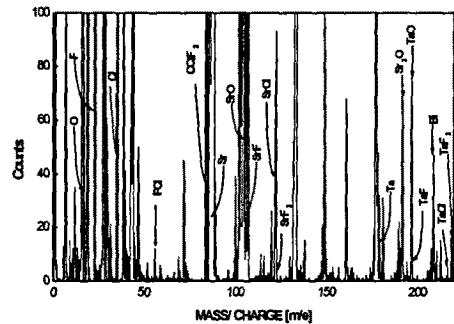


그림 4. Cl₂(20)/CF₄(20)/Ar(60) 가스 플라즈마로 식각 한 SBT 박막표면에서 추출한 SIMS를 이용한 질량 분석 결과.

그림 4는 Cl₂(20)/CF₄(20)/Ar(60) 가스 플라즈마로 식각 한 SBT 박막 표면에서 추출한 질량 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 4에서 모두 Sr-F, Sr-Cl을

Ta-F, Ta-Cl과 같은 식각 부산물이 점출 되었다. 이는 Sr과 Ta이 fluorine 및 chlorine과 반응하고 SBT 박막 표면에 잔류하고 있음을 검증하고 있다.

4. 결론

본 논문에서는 SBT 박막의 식각 특성과 식각 후 SBT 박막 표면의 변화를 연구하기 위하여, SBT 박막을 ICP 식각장비를 사용하여 $Cl_2/CF_4/Ar$ 가스 플라즈마로 식각하였다. $Cl_2(20)/CF_4(20)/Ar(60)$ 와 900 W rf 전력에서 1300 A/min의 최대 SBT의 식각 속도를 얻었다. RF의 전력이 증가하면 라디칼과 이온의 밀도가 증가하여 SBT의 식각 속도가 증가한 것으로 판단된다. 플라즈마 식각후 SBT 결정립이 평탄화 되었을 관찰 하였다. 이는 Ar 이온이나 비휘발성 식각 부산물의 오염에 의하여 SBT 박막의 표면이 손상을 입은 것으로 판단된다. 그러나, XRD 분석 결과에서 나타난 것과 같이 Ar과 $Cl_2/CF_4/Ar$ 플라즈마로 식각 한 후 SBT(105) 상의 세기가 식각 전보다 조금 감소 하였을 뿐 전체적인 결정상의 세기는 거의 변하지 않았다. 그러나, 이온의 충격에 의하여 SBT 내의 Bi 양이 감소와 Cl 라디칼과 반응한 비휘발성 식각 부산물에 의하여 식각 후 SBT 박막의 전기적 특성은 크게 변화를 하였다.

참고 문헌

- [1] W. J. Lee, C. H. Shin, C. R. Cho, J. S. Lyu, B. W. Kim, B. G. Yu, and K.I. Cho, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 38, p. 2039, 1999.
- [2] 서정우, 이원재, 유병곤, 장의구, 김창일, 전기전자재료학회논문지, 제 13권 3호, p. 183, 2000.
- [3] W. J. Lee, C. H. Shin, C. R. Cho, J. S. Lyu, B. W. Kim, B. G. Yu, and K.I. Cho, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 38, p. L1428, 1999
- [4] K. Ashami, I. Koiwa, and T. Yamanobe, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 98, p. 5423, 1999
- [5] Brian Chapman, "Glow Discharge Process", Wiley inter science, New York, 1980.