

Chlorine-based 유도결합 플라즈마를 이용한 PST 박막의 건식 식각 특성

김관하, 김경태, 김동표, 이철인*, 김창일
중앙대학교 전자전기공학부, 안산공과대학 전기과*

Dry etching properties of PST thin films using chlorine-based inductively coupled plasma

Gwan-Ha Kim, Kyoung-Tae Kim, Dong-Pyo Kim, Cheol-In Lee* and Chang-Il Kim
Chung Ang Univ., Ansan College of Technology*

Abstract

Etching characteristics of (Pb,Sr)TiO₃(PST) thin films were investigated using inductively coupled chlorine based plasma system as functions of gas mixing ratio, RF power and DC bias voltage. It was found that increasing of Ar content in gas mixture lead to sufficient increasing of etch rate and selectivity of PST to Pt. The maximum etch rate of PST film is 562 Å/min and the selectivity of PST film to Pt is 0.8 at Cl₂/(Cl₂+Ar) of 20 %. It was proposed that sputter etching is dominant etching mechanism while the contribution of chemical reaction is relatively low due to low volatility of etching products.

Key Words : Etching, Inductively coupled plasma, PST, XPS

1. 서론

미래의 ULSI(ultra large scale integrated) 핵심 기술을 응용한 Gbit DRAM(dynamic random access memory)을 만들기 위해서는 DRAM용 커패시터의 셀 용량을 충분히 크게 하여야 한다. 커패시터의 용량을 크게 하기 위해서 SrTiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃, (Ba,Sr)TiO₃ (BST) 등의 고유전 물질의 필요성이 대두되었다. 그 중 BST 박막의 경우 안정성과 전기적 특성이 우수하고 상온에서 상유전성을 가지고 있어 Gbit DRAM용 커패시터 유전체 재료로 사용가능한 물질로 기대를 모으고 있다. 그러나 좋은 전기적 특성의 BST 박막을 제조하기 위해서는 높은 열처리 온도가 필요하지만, 높은 열처리 온도는 전극, barrier metal 및 contact plug의 특성 저하를 나타낸다. 이러한 한계를 극복하고자 최근 SrTiO₃와 PbTiO₃의 고용체인 (Pb,Sr)TiO₃ (PST) 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. SrTiO₃는 상온에서 cubic 상태를

가지는 물질이나 BST 박막보다 유전상수가 낮은 반면에 PbTiO₃는 높은 유전상수를 가지고 있으나 강유전상의 정방 정계에서 상유전상으로의 상변이가 490 °C에서 일어나기 때문에 응용분야에서 불안정함을 보일 수 있다. 그러나 S. Nomura와 S. Sawada의 연구에 따르면 PbTiO₃에 Sr의 첨가는 높은 유전상수($\epsilon_r=1377$)와 낮은 결정화 온도를 얻는다. 따라서 PST 박막은 Gbit DRAM용 커패시터의 게이트 유전물질로 유망한 재료이다. 그러나 PST 박막을 Gbit DRAM 커패시터의 유전물질로 응용하기 위해서는 PST 박막의 패터닝이 필수적인데 현재까지 PST 박막의 식각 특성이나 식각 메커니즘 등이 보고 되지 않았다.

본 연구에서는 Cl₂/Ar 플라즈마를 이용하여 PST 박막을 식각하였다. 또한 식각 변수인 가스 혼합비, RF 전력과 직류 바이어스 전압 변화에 따른 식각 속도를 α -step를 이용하여 측정하였다. 또한, 식각 전후의 PST 박막의 표면반응을 분석하기 위하여 XPS를 사용하였다.

2. 실험

PST 박막의 제조는 MOD 방법으로 제작하여 최종적으로 200 nm 두께의 PST 박막을 제작하였다. PST 박막의 식각은 ICP 식각 장비를 이용하여 Cl_2/Ar 가스 혼합비에 따라 식각하였다. 이 때 ICP는 석영창 위에 나선형의 유도 코일을 배치하고, 이 코일과 웨이퍼 전극에 13.56MHz의 RF 전력을 인가하였다. 각 공정 변수는 Cl_2/Ar 가스 혼합비, RF 전력, 직류 바이어스 전압이었으며, 15 mTorr의 반응로 압력, 20 sccm의 총 가스유량과 25 °C의 기판 온도로 고정시켰다. 식각속도는 Tencor사의 α -step 500을 이용하여 측정하였다. 식각 전후의 PST 박막의 표면 반응을 VG Scientific사의 ESCALAB 250 XPS 장비를 이용하여 분석하였다. 이 때 XPS 장비는 250 watts의 방사 에너지를 가지는 Al $K\alpha$ (1486.6 eV)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스의 혼합비에 따른 PST 박막과 Pt의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이 때 식각 공정 변수는 20 sccm의 총 가스유량, 700 W의 RF 전력, -150 V의 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로 압력, 25 °C의 기판 온도로 고정시켰다. Cl_2 가스를 20 %까지 첨가함에 따라 PST 박막의 식각률은 증가하였다. 그러나, 20 % 이상 Cl_2 를 첨가함에 따라 PST 박막의 식각률은 감소하였다. 이는 PST 박막을 식각하는데 있어서 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과에 의한 식각뿐만 아니라 화학반응에 의해 식각이 촉진됨이라 생각된다. Cl_2 플라즈마에서 PST 박막의 식각 시 $PbCl_4$ (b.p.: 50 °C), $SrCl_2$ (b.p. : 1250 °C) and $TiCl_4$ (b.p. : 136 °C) 등의 식각 부산물이 예상되지만 $TiCl_4$ 의 낮은 휘발성으로 인해 식각 부산물을 탈착시키기 위하여 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 필요하다[7]. 그러나 Pt의 식각 시 Cl_2 가스의 첨가에 따라 식각률은 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이는 Pt의 식각 시 이온에 의한 물리적인 효과 보다는 화학적인 식각의 도움을 받는다고 생각된다. 그러므로 Pt 식각률의 급격한 감소로 인해 전체적으로 식각 선택비는 증가한다. 그림 1에서 보듯이 PST 박막의 최대 식각률을 보이는 조건은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가 20 %인 조건에서 562 A/min이며

그때의 식각 선택비는 0.8 이었다.

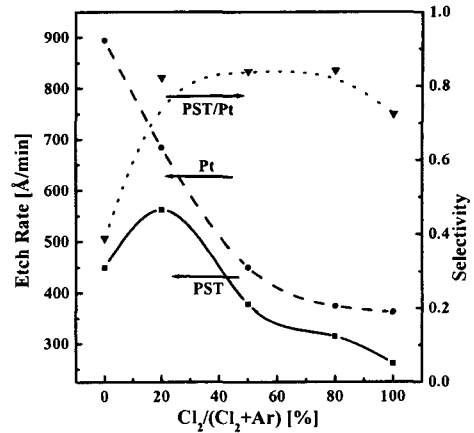


그림 1. Cl_2/Ar 가스의 혼합비에 따른 PST 박막과 Pt의 식각률과 식각 선택비.

Fig. 1. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to Pt as a function of Cl_2/Ar mixing ratio.

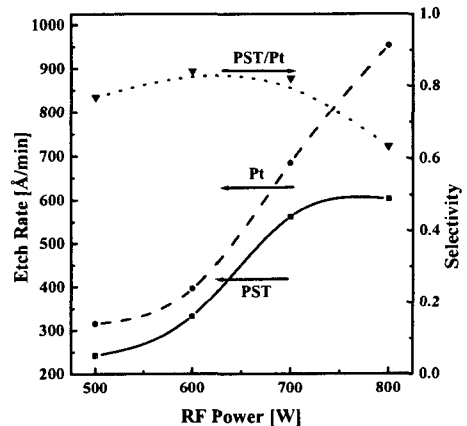


그림 2. RF 전력에 따른 PST박막과 Pt의 식각률과 식각 선택비.

Fig. 2. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to Pt as a function of RF Power.

그림 2는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가 20 %인 조건에서 총 가스유량은 20 sccm, 하부의 직류 바이어스 전압은 -150 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판 온도는 25 °C로 고정하였고 RF 전압을 500 W에서 800 W까지 변화시키면서 PST 박막과 Pt의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. RF 전압이 증가함에 따라 PST 박막과 Pt의 식각률은 각각 242 Å/min에서 603 Å/min, 315 Å/min에서 953 Å/min으로 증가한다. 이는 전력이 증가함에 따라 PST 박막을 식각 할 수 있는 Ar 이온 및 Cl 라디칼의 농도가 증가하여 그림 2와 같이 식각률이 증가하는 경향이 나타난다고 생각된다. 반면에 RF 전력이 증가함에 따라 PST 박막과 Pt의 식각 선택비는 증가하다 감소하는 경향을 보이거나 많은 변화가 없음을 나타낸다.

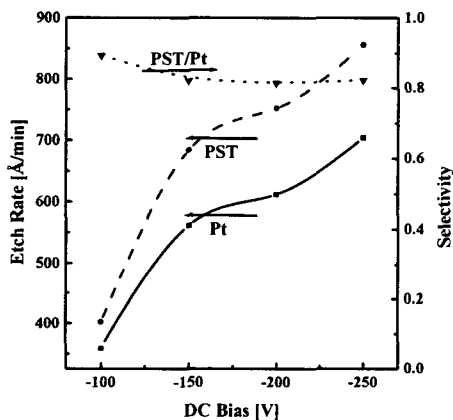


그림 3. 직류 바이어스 전압에 따른 PST 박막과 Pt의 식각률과 식각 선택비.

Fig. 3. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to Pt as a function of DC bias voltage.

그림 3은 직류 바이어스 전압을 -100 V에서 -250 V로 변화시켰을 때 PST 박막 및 Pt의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이 때의 총 가스 유량은 20 sccm, 가스 혼합비는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가 20 %, RF 전력은 700 W, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판 온도는 25 °C로 고정하였다. 직류 바이어스 전압을 -100 V에서 -250 V로 변화 시킴에

따라 PST 박막과 Pt의 식각률은 각각 359 Å/min에서 704 Å/min, 402 Å/min에서 856 Å/min으로 증가하였다. 이는 직류 바이어스 전압이 증가하면 Ar 이온들이 웨이퍼로 향하는 충돌에너지가 증가하게 되고, 물리적인 스퍼터링 효과를 크게하여 식각률이 증가하는 결과를 보인다고 판단된다. 반면에 PST 박막과 Pt의 식각 선택비는 거의 변화가 없는데 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 PST 박막과 Pt의 식각 시 기여하는 정도가 비슷하기 때문이라고 사료된다.

PST 박막의 Pb, Sr, Ti 물질들이 Cl 라디칼과 박막 표면에서 어떻게 반응하여 식각되는지를 연구하기 위하여 가스의 혼합비 변화에 따라 각각의 물질들에 대하여 XPS narrow scan을 수행하였다.

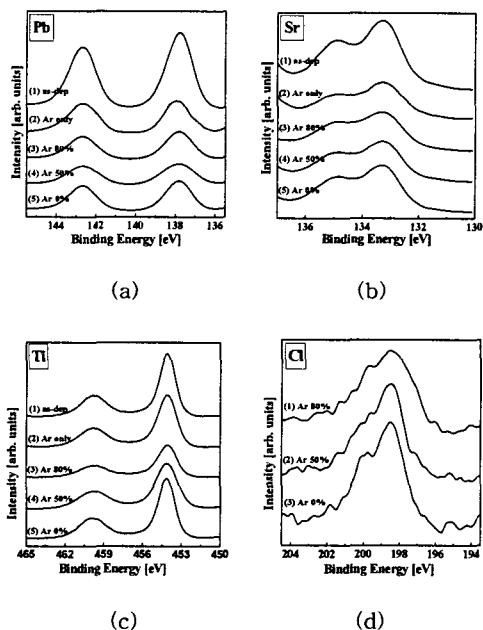


그림 4. Cl_2/Ar 혼합비에 따라 식각된 PST 박막의 표면에서 (a) Pb 4f, (b) Sr 3d, (c) Ti 2p, (d) Cl 2p 피크의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. (a) Pb 4f, (b) Sr 3d, (c) Ti 2p, (d) Cl 2p XPS narrow scan spectra of PST surface etched with Cl_2/Ar Gas mixing ratio.

그림 4는 Cl₂/Ar 혼합비에 따라 식각된 PST 박막의 표면에서 Pb, Sr, Ti, Cl 피크의 변화를 나타낸다. 그림 4 (a)는 Pb 4f의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. 137.8 eV에서 PbO의 피크가 나타났다[7]. 이 스펙트럼에서 PbO 피크 이외에는 다른 새로운 피크들이 나타나지 않으며, 피크들이 변하지 않는다. 또한, 스펙트럼 (4)에서 가장 낮은 PbO의 피크를 볼 수 있다. 이것은 Pb가 약간의 Cl과 결합하여 쉽게 휘발되는 특징이 있다고 사료되며 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과의 도움을 받아 식각된다고 사료된다. 그림 4 (b)는 Sr 3d의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있는데, 133.2 eV와 133.8 eV에서 Sr과 SrO 피크가 각각 나타났다. 스펙트럼 (3) ~ (5)에서 Cl₂ 가스가 증가할수록 Sr, SrO 피크가 증가함을 볼 수 있다. 이는 Cl₂의 가스비가 증가하면 PST 박막의 식각 과정에서 Sr과 Cl 라디칼이 반응하지만 낮은 증기압으로 인해 표면에 잔존하는 양이 많아진 것으로 생각된다. 따라서 이러한 화학적인 식각 부산물을 제거하기 위해서는 Ar 이온에 의한 스퍼터링이 필요할 것으로 생각된다. 그림 4 (c)는 Ti 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. 80 %의 Cl₂ 가스 혼합비에서 피크가 가장 작음을 볼 수 있다. 스펙트럼 (2) ~ (5)를 비교하면 스펙트럼 (3)에서 Ti 2p 피크가 최소로 나타나고 있으며, 스펙트럼 (4), (5)에서 다시 피크가 커짐을 알 수 있다. 이러한 사실들은 Ti가 Cl 라디칼과 반응을 하지만 Ti-O 결합의 결합이 더 강하므로 이온에 의한 스퍼터링 효과에 의해서 식각된다고 사료된다. 그림 4 (d)는 Cl 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼 (1) ~ (3)의 피크는 PbCl₂, SrCl₂ 및 TiCl₄의 중첩된 피크라 생각되며 스펙트럼 (1)에서 최소의 피크를 볼 수 있다. 이는 PST 박막의 모든 물질이 Cl 라디칼과 반응을 하여 Ar 이온의 스퍼터링의 도움을 받은 화학적인 부산물에 의해 식각이 진행된다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서, PST 박막은 유도결합 플라즈마 시스템을 이용하여 식각을 하였다. PST 박막의 식각에는 Cl₂/Ar 플라즈마를 사용하였다. Ar 플라즈마에 Cl₂ (20 %)를 첨가하였을 때 PST 박막의 최고 식각률인 562 Å/min을 얻었으며, 이 때 Pt에 대한

식각 선택비는 0.8이었다. 높은 PST 박막의 식각률을 얻기 위해서는 식각 부산물의 낮은 휘발성으로 인해 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 필요하며 화학적인 식각과 함께 이온에 의한 물리적 스퍼터링 효과가 필요하다.

참고 문헌

- [1] R. B. Khnmankar, M. A. Kressley, M. R. Visokay, T. Moise, G. Xing, S. Nemoto, Y. Okuno, S. J. Fang, A. M. Wilson, J. F. Gaynor, T. Q. Hurd, D. L. Crenshaw, S. Summerfelt, L. Colombo, IEDM Dig. Tech. 4 (1997) 245.
- [2] S. Yamamichi, P. Y. Lesaicherre, H. Yamaguchi, K. Takemura, S. Sone, H. Yabuta, K. Sato, T. Tamura, K. Nakajima, S. Ohnishi, K. Tokashiki, Y. Hayashi, Y. Miyasaka, M. Yoshida, H. Ono, IEEE Trans. Elect. Dev. 44 (1997) 1076.
- [3] M. Kiyotoshi, K. Eguchi, Electrochem. Soc. Proc. 144 (1997) 1063.
- [4] H. J. Chung, S. J. Chung, J. H. Kim, S. I. Woo, Thin Solid Film 394 (2001) 213.
- [5] D. H. Kang, J. H. Kim, J. H. Park, K. H. Yoon, Mat. Res. Bull. 36 (2001) 265.
- [6] H. J. Chung, S. I. Woo, J. Vac. Sci. Technol. B19 (2001) 275.
- [7] David R. Lide, CRC handbook of chemistry and physics, CRC Press LLC, Washington D.C., 1998, p. 4-66.