

論文2000-37SD-4-1

MEICP 식각에 의한 SBT 박막의 표면 반응 연구

(The Study on the Surface Reaction of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Film by Magnetically Enhanced Inductively Coupled Plasma)

金東杓*, 金昌日*

(Dong-Pyo Kim and Chang-Il Kim)

요 약

최근에 빠른 쓰기/읽기 속도, 적은 소비 전력과 비휘발성을 가지는 메모리 캐패시터의 유전 재료로서 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)에 대한 관심이 집중되고 있다. 강유전체 물질을 이용한 고밀도 FeRAM을 생산하기 위하여서는 식각에 의한 패터닝이 형성되어야 한다. 강유전체 물질의 성장과 그 전기적 특성에 관한 연구와 발표는 많이 발표 되고 있다. 그러나, 강유전체 물질의 식각의 어려움 때문에 SBT 박막 식각에 관한 연구는 거의 전무하다고 할 수 있다. 그러므로, SBT 박막의 식각의 특성을 알아보기 위하여, SBT 박막은 CF_4/Ar 가스 플라즈마를 이용하여 MEICP로 식각 되어졌다. XPS를 이용하여 식각 된 SBT 박막의 표면에서의 화학 반응을 분석하였고, XPS 분석을 검증하기 위하여 SIMS 분석을 하여 비교하였다.

Abstract

Recently, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) and $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) were much attracted as materials of capacitor for ferroelectric random access memory(FRAM) with higher read/ write speed, lower power consumption and nonvolatility. SBT thin film has appeared as the most prominent fatigue free and low operation voltage. To highly integrate FRAM, SBT thin film has to be etched. A lot of papers have been reported over growth of SBT thin film and its characteristics. However, there are few reports about etching SBT thin film owing to difficulty of etching ferroelectric materials. SBT thin film was etched in CF_4/Ar plasma using magnetically enhanced inductively coupled plasma (MEICP) system. In order to investigate the chemical reaction on the etched surface of SBT thin films, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Secondary ion mass spectroscopy(SIMS) was performed.

I. 서 론

최근 이동 통신 기기의 폭발적인 보급과 디지털 멀티미디어 산업이 발달하면서, 전자기기의 소형화와 이동 통신기기의 경량화에 따라 이에 사용되는 반도체 소자의 소형화와 집적화가 빠르게 진행되고 있다. 스위

칭 속도가 빠르고, 전원 없이도 정보를 저장 할 수 있는 강유전체를 이용한 비휘발성 기억소자의 집적화에 대한 요구가 증대되고 있다. 비휘발성 강유전체 메모리에 사용되는 강유전체 박막의 성장과 전극 및 passivation 층의 제작은 현재의 실리콘 공정을 이용할 수 있는 장점이 있다. 비휘발성 강유전체 기억소자는 전자화폐, 비접촉식 지하철 카드, 전자 주민 카드와 같은 IC 카드 분야와 하드 디스크와 디지털 카메라의 메모리 카드 등의 미디어 저장 장치 분야를 포함한 분야에 응용될 수 있다. FRAM(ferroelectric random access memory)에 응용이 가능한 강유전체 물질로는 SBT

* 正會員, 中央大學校 電子電氣工學部

(School of Electrical & Electronic Eng., Chungang Univ.)

接受日字:1999年10月1日, 수정완료일:2000年2月24日

($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)와 PZT($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) 등의 물질이 개발되어지고 있다. PZT 박막은 우수한 강유전체 특성과 높은 큐리 온도를 가지고 있으나, 유전체의 피로현상(fatigue)과 분극 특성의 변화(imprint) 및 누설 전류가 큰 단점이 있다. 그러나, SBT 박막은 피로 현상이 없고(fatigue free), 저전압(1V 이하)에서 동작하기 때문에 관심이 집중되고 있다. 고밀도 FRAM을 제작하기 위하여서는 캐패시터 유전 물질인 SBT 박막의 패터닝이 가능해야 한다. 이를 위하여서는 강유전체 박막의 식각에 관한 연구가 필수적으로 수행되어야 하나, 거의 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 SBT 박막의 식각 메커니즘을 규명하기 위하여 SBT 박막의 식각을 CF_4/Ar 가스의 혼합비, rf power, dc bias 전압 및 반응로의 압력을 변화하면서 MEICP(magnetically enhanced inductively coupled plasma) 식각 장비로 수행하였다.

II. 실험

본 실험에 사용된 기판은 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 접착력을 강화하기 위하여 1000Å의 Ti층이 증착되었다. 그 위에 1000Å의 Pt 박막이 스퍼터링 방법으로 증착된 후, 2000Å의 SBT 박막은 MOD (metal organic decomposition) spin coating 방법으로 성장하였다. Strontium 2-ethylhexanoate, bismuth 2-ethylhexanoate와 tantalum ethoxide가 전구체(precursor)로 사용되었고, xylene이 용매로 사용되었다. Sr:Bi:Ta=0.8:2.4:2.0 몰 비율의 혼합 용액이 Pt 박막 위에 spin-coating 된 후, 400°C의 hot plate 위에서 10분 동안 pre-baking 하였다. Pre-baking 된 SBT 박막은 O_2 분위기로 10분 동안 800°C에서 열처리하였다. 이와 같이 준비된 시료는 SBT/Pt/Ti/ SiO_2 /Si 구조이다. SBT 박막의 식각 특성을 연구하기 위하여, SBT 박막은 CF_4/Ar 의 가스 혼합비, rf power, dc bias 전압, 반응로의 압력 등의 공정 조건을 변화하면서 MEICP 식각 장비로 CF_4/Ar 플라즈마를 이용하여 식각 되었다. SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 SiO_2 와 PR에 대한 선택비를 측정하였다. 그리고, SBT 박막 표면에서의 화학적 반응을 관찰하기 위하여 식각 전후의

시료를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 및 SIMS (secondary ion mass spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. XPS 분석을 위하여 사용된 장비는 ESCALAB 220-IXL이었고, 1486.6eV 에너지를 가지는 Al-K α 로 방사를 하였다. SIMS 분석에 사용한 장비는 CAMECA IMS6F이었고, 1.1kV와 10.68~10.92nA의 Cs^+ 이온 빔을 광원으로 사용하였다.

III. 결과 및 검토

1. SBT 박막의 식각 속도 및 선택비

그림 1은 $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{Ar})$ 의 가스 혼합비를 변화하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 SiO_2 , PR (photoresist)의 식각 선택비를 나타내고 있다. 이 때 식각 공정 조건은 600 W의 rf power, 300 V의 dc-bias 전압, 10 mTorr의 반응로의 압력으로 고정하였다. 그림 1에서 CF_4 의 가스 양이 증가함에 따라 SBT의 식각 속도는 감소하였으나, SiO_2 , PR의 식각속도는 증가하였다. 따라서, SBT에 대한 SiO_2 와 PR의 식각 선택비는 감소하였다. 이는 SBT 박막을 식각하는데 있어서 F에 의한 화학적 식각보다는 Ar 이온 충돌에 의한 식각이 더 효과적이고, SiO_2 와 PR은 F과의 화학적 반응에 의하여

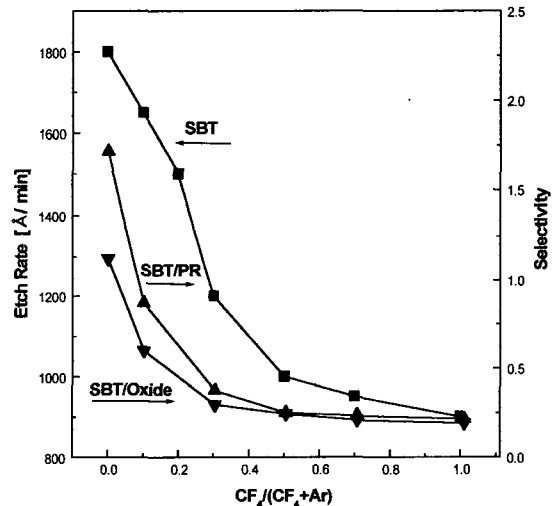


그림 1. $\text{CF}_4/(\text{Ar}+\text{CF}_4)$ 가스 혼합비의 변화에 대한 SBT박막의 식각 속도 변화 및 SBT 박막의 Pt, SiO_2 및 Photoresist 에 대한 식각 선택도
Fig. 1. Effect of the concentration of an etch gas on the etch rate of SBT and the selectivity of SBT to Pt, SiO_2 and photoresist.

효과적으로 제거됨을 알 수 있다. $CF_4/(Ar+CF_4) = 0.1$ 인 경우에, SBT의 식각 속도는 1650A/min이고, SBT 박막에 대한 PR 및 SiO_2 의 선택비는 각각 0.89, 0.6이었다.

2. XPS 분석

그림 2는 $CF_4/(Ar+CF_4)$ 가스 혼합비를 변화하면서 식각된 SBT 박막 표면에서 각 원소들의 상대적 원소비(relative composition) 변화를 나타내었다. 그림 2에 나타난 것과 같이 Ar 만으로 식각을 하였을 때와 CF_4 를 증가하면서 식각을 하였을 때의 SBT 박막표면에서 Sr의 상대적 원소 비율은 거의 일정하였다. 이는 Sr이 F과 반응을 하고, 이 반응물이 SBT 박막 표면에서 존재 함을 알 수 있다. Ta은 $CF_4/(Ar+CF_4)=0.1$ 일 때 가장 적은 상대적 원소 비를 나타낸다. Ta이 F 라디칼과 화학반응을 하였음을 의미하고, 이때 Ar 이온 충돌이 F 라디칼과 반응에 도움을 주기 때문이다. Bi는 $CF_4/(Ar+CF_4)=0$ 일 때 가장 작은 퍼센트를 나타내고 있다. 이것은 Bi의 식각에서 Ar 이온 충돌에 의한 식각 효과가 F 라디칼과의 화학반응에 의한 식각보다 더욱 효과적으로 작용한다는 것을 의미한다. O는 $CF_4/(Ar+CF_4) = 0.1$ 일 때 상대적으로 가장 적은 양을 나타내고 돌에 의하여 분리되고, 이때 O는 C와 결합을 하여 CO_x 식각 생성물을 형성하고, 이 식각 생성물은 휘발

있는데 이는 Bi-O, Sr-Ta-O 등의 결합이 Ar 이온 충돌을 가지므로 식각된 표면에서 탈착 되기 때문이라 판단된다. F의 상대적인 원소비가 CF_4 가 100%일 때보다 CF_4 의 비율이 10 %에서 가장 많이 나타나고 있다. 이는 Ar 플라즈마에 CF_4 가스가 첨가되었을 때, Ar 이온이 CF_4 가스와 충돌반응에 의해 C와 F를 분리시키고 F 라디칼을 생산하는데 도움을 주기 때문이라 생각된다.

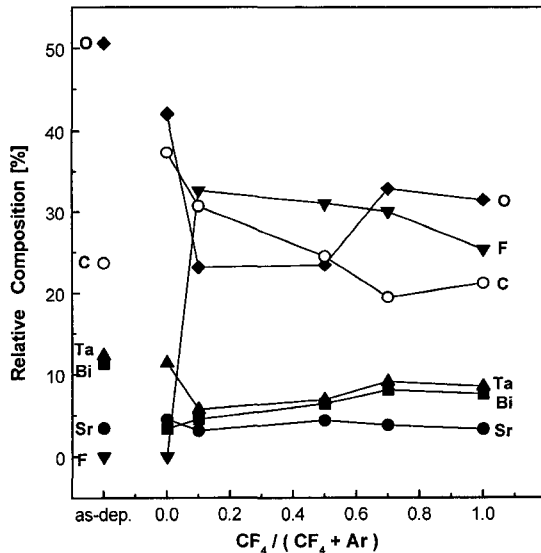


그림 2. 식각된 SBT 박막의 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 플라즈마의 가스혼합비에 대한 시료 표면의 상대적 원소 비율의 변화

Fig. 2. The relative composition of SBT surface etched with $CF_4/(CF_4+Ar)$ gas mixing ratio.

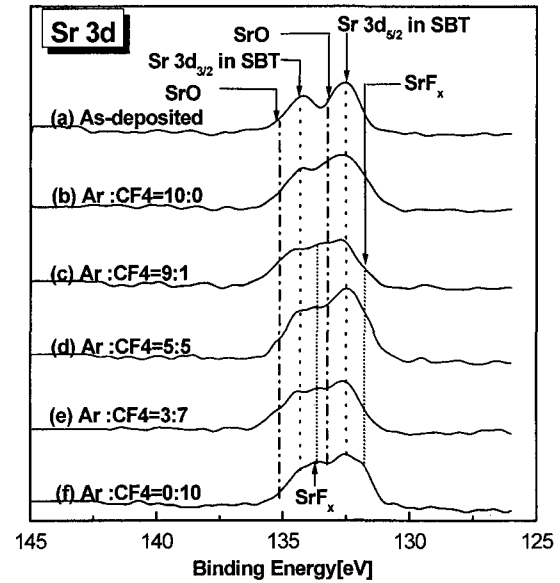


그림 3. 식각된 SBT 박막의 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 플라즈마의 가스혼합비에 대한 시료 표면의 Sr 3d peak의 narrow scan spectra

Fig. 3. The Sr 3d narrow scan spectra of SBT surface etched with $CF_4/(CF_4+Ar)$ gas mixing ratio.

그림 3은 SBT 박막의 주요 구성 성분인 Sr 3d peak에 대한 narrow scan spectra 나타내고 있다. Ar과 CF_4 가스 혼합비를 변화하면서 식각한 시료에서 추출한 것이다. 그림 3을 살펴보면, Sr 3d의 narrow spectrum의 두 개의 peak은 Sr과 Sr-O 결합에 의한 것으로 판단되어 진다. CF_4 의 양이 증가 함에 따라, SBT 박막 내의 Sr peak의 intensity가 감소하고, broadening하여 졌다. 이는 Sr이 F 라디칼과 반응을 하고 있음을 의미한다. 식각 전의 시료인 (a)에서 SBT 박막 내에서의 Sr은 132.4 eV와 134.3 eV의 결합 에너지에서 각각 $Sr_{3/2}$ 와 $Sr_{5/2}$ peak, 133.3 eV와 135.1 eV의 결합 에너지에서 Sr-O peak이 관찰되었다. CF_4 의 양이

증가함에 따라, 131.9 eV와 133.8 eV의 결합 에너지를 가지는 Sr-F peak의 intensity가 증가하는데, 이는 Sr 이 F 라디칼과 화학 반응을 하지만 반응 생성물인 SrF_x 가 보통 비휘발성이기 때문에 제거되지 않고 식각된 표면에 잔류하기 때문이다.

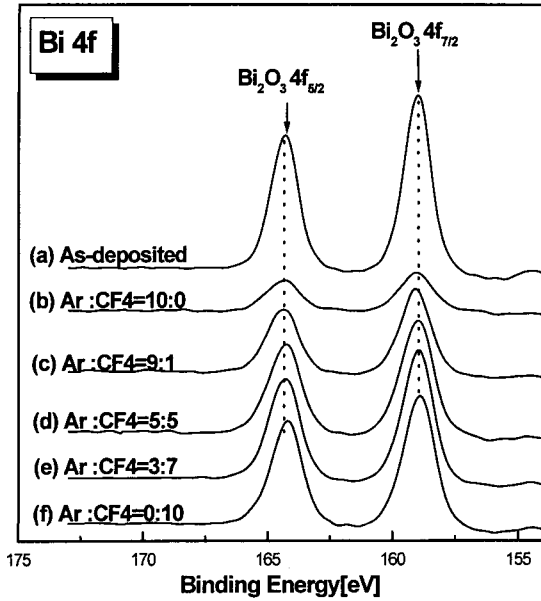


그림 4. 식각된 SBT 박막의 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 플라즈마의 가스혼합비에 대한 시료 표면의 Bi 4f peak의 narrow scan spectra

Fig. 4. The Bi 4f narrow scan spectra of SBT surface etched with $CF_4/(CF_4+Ar)$ gas mixing ratio.

그림 4는 SBT 박막의 주요 구성 원소인 Bi 4f peak에 대한 narrow scan spectrum을 나타낸 것이다. 그림 4를 살펴보면, Bi 4f의 peak는 159.05 eV와 164.15 eV 결합 에너지에서 Bi-O 결합을 하고 있다. CF_4 의 가스가 증가함에 따라 Bi-O의 peak intensity가 증가함을 보이는데, 이는 Ar 이온의 충돌에 의하여 Bi-O 결합을 깨트리고, Bi와 O는 제거되기 때문이라 판단된다. 따라서, Bi는 F 라디칼과의 반응에 의한 화학적 식각보다 Ar 이온의 의한 충돌에 의하여 효과적으로 제거됨을 알 수 있다.

그림 5는 SBT 박막의 주요 구성 원소인 Ta 4f peak에 대한 narrow scan spectrum을 나타낸 것이다. 그림 5를 살펴보면, Ta 4f의 peak는 elemental Ta, Sr-Ta-O 및 TaF_x 결합으로 분리 할 수 있다. SBT 박막 내에서

Ta는 26.80와 28.72의 결합에너지에서 Ta4f peak, 25.58 eV와 27.47 eV의 결합에너지에서 Sr-Ta-O peak과 27.37eV와 29.27eV의 결합에너지에서 TaF_x peak가 관찰되었다. CF_4 가스가 첨가 됨에 따라 Ta-F의 결합이 나타내는데, 이는 Ta 이 F 라디칼과 화학반응을 함을 나타내고 있다. $Ar/(CF_4+Ar)=0.1$ 일 때 elemental Ta의 peak의 intensity가 가장 작았다. 이 결과는 Ta이 F가 화학반응을 하고, Ar 이온 충돌의 도움을 받아서 식각되기 때문이라 생각된다.

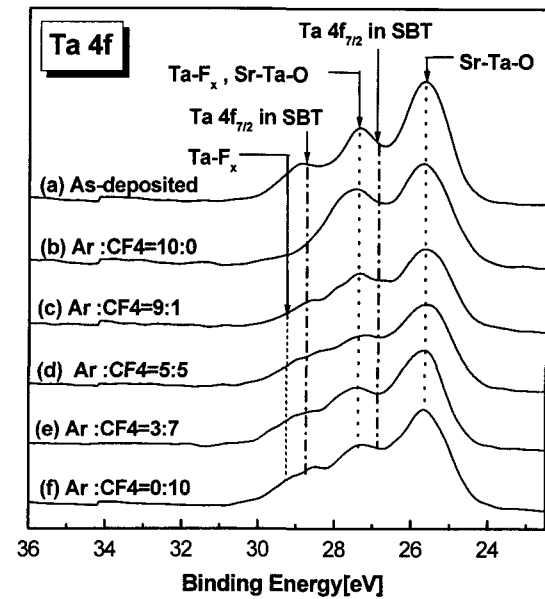


그림 5. 식각된 SBT 박막의 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 플라즈마의 가스혼합비에 대한 시료 표면의 Ta 4f peak의 narrow scan spectra

Fig. 5. The Ta 4f narrow scan spectra of SBT surface etched with $CF_4/(CF_4+Ar)$ gas mixing ratio.

그림 6은 Ar과 CF_4 가스 혼합비를 변화면서 식각한 시료에서 추출한 F 1s의 narrow scan spectrum이다. 화학 반응을 하지 않은 F 1s peak이 685eV의 결합 에너지에서 관찰되었고, 684.5eV의 결합 에너지에서 Sr-F peak, 681.3eV의 결합 에너지에서 Ta-F peak과 681.3 eV의 결합 에너지를 가지는 CF_x peak도 관찰되었다. CF_4 가 증가함에 따라 F 1s의 peak의 intensity가 감소하는데, 이는 fluorine이 Ta-F, Sr-F 결합이나 CF_x 결합으로 소모되거나, Ar의 양의 감소로 인하여 F 1s의 생성물이 감소하였기 때문이라 판단된다.

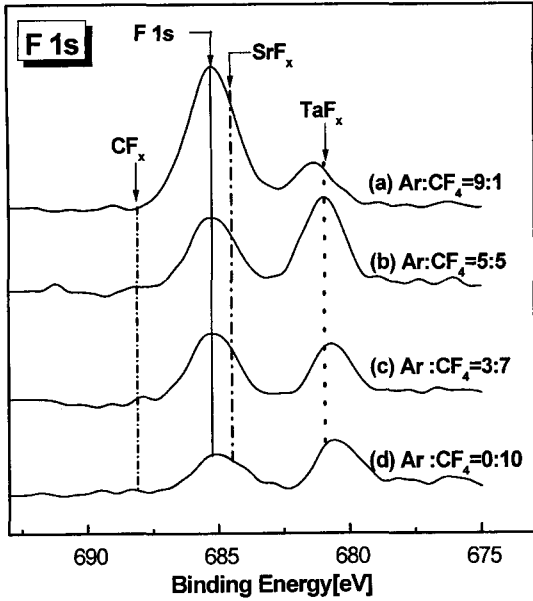


그림 6. $CF_4/(CF_4+Ar)$ 플라즈마의 가스혼합비에 대한 식각된 SBT 박막 표면의 F 1s peak의 narrow scan spectra

Fig. 6. The F 1s narrow scan spectra of SBT surface etched with $CF_4/(CF_4+Ar)$ gas mixing ratio.

3. 질량 분석

그림 7은 $CF_4/(Ar+CF_4)=0.1$ 가스 플라즈마로 식각한 시료에서 추출한 질량분석 결과이다. SBT 박막을 구성하는 주요 구성 원소 인 Sr, Bi, Ta는 각각 87.62 amu, 208.98 amu와 180.95 amu에서 검출되었다. 15.99 amu와 18.99 amu에서 각각 O와 F이 검출되었다. 그리고, SrO, Sr₂O 및 TaO, TaO₂가 103.61 amu,

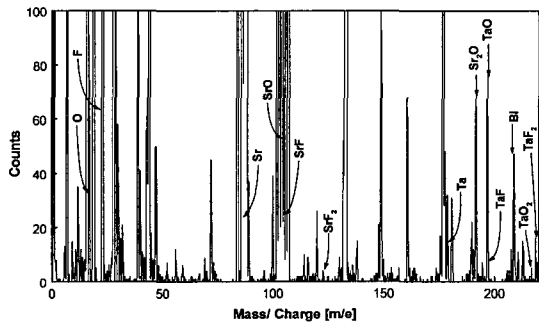


그림 7. $CF_4/(CF_4+Ar) = 0.1$ 가스플라즈마로 식각된 SBT 박막 표면의 질량 분석 결과

Fig. 7. The mass analysis of the SBT surface etched with $CF_4/(CF_4+Ar) = 0.1$ gas mixing ratio by SIMS.

191.23 amu와 196.94 amu, 212.93 amu에서 각각 검출되었으며. SrF, SrF₂가 106.61 amu, 125.60 amu에서 검출되었고 TaF, TaF₂가 199.94 amu, 218.93 amu에서 검출되었다. 앞에서 언급한 바와 같이 Sr, Ta이 F과 반응을 하고 있음을 확인하였다.

IV. 결론

본 논문에서는 SBT 박막의 식각 특성을 이해하기 위하여, MEICP 식각장비를 사용하여 CF_4/Ar 가스의 혼합 비와 dc bias 전압, rf 전력 및 반응로의 압력 등을 변화하면서 식각하였다 $CF_4/(CF_4+Ar)=0.1$ 의 가스 혼합비, 600W의 rf power, 300V의 dc-bias 전압, 10 mTorr의 반응로 압력에서 SBT 박막을 MEICP 장비로 식각 하였을 때, SBT 박막의 식각 속도는 1650 Å/min 이었고, SBT 박막에 대한 PR 및 SiO₂의 식각 선택비는 각각 0.89, 0.6이었다. 식각 된 SBT 박막표면에서의 화학반응을 XPS를 사용하여 분석한 결과, Sr은 CF_4 가스의 양이 많이 첨가됨에 따라 F 라디칼과 화학 반응을 하지만, SrF_x의 비휘발성 특성으로 표면에 남아 있음을 확인하였다. Bi는 CF_4 가스의 양이 증가할수록 peak의 intensity가 증가하였는데, 이는 Bi를 효율적으로 제거하는 방법은 F 라디칼과의 화학 반응에 의한 식각보다는 Ar 이온충돌에 의하여 제거됨을 확인하였다. Ta는 Ar 이온 충돌의 도움으로 Sr-Ta-O 결합을 파괴하고 F 라디칼과의 화학 반응을 하여 TaF₅ 결합의 형태로 제거되었다.

참 고 문 헌

[1] O. Auicello and A. I. Kingon, "Electrical characterization of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt capacitors fabricated by the pulsed laser ablated deposition technique", J. Vac. Sci. Technol. A, 14(3) May/June, pp.900-904, 1996.

[2] Seshu B. Desu and Wei Pan, "Reactive etching of ferroelectric SrBi₂TaxNb_{2-x}O₉ thin films", Appl. Phys. Lett. 68(4), pp. 566-568, 1996.

[3] Chee-Won Chung and Chang-Jung Kim, "Etching Effects on Ferroelectric Capacitors with Multilayered Electrodes", Jpn. J. Appl.

- Phys, Vol. 36, pp.2747-2753, 1997.
- [4] Won-Jae Lee, Chang-Ho Shin, Chae-Ryong Cho, Jong-Sun Ryu, Bo-Woo Kim, Byung-Gon Yu and Kyoung-Ik Cho, "Electrical Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_7/\text{Insulator}/\text{Si}$ Structures with Various Insulators", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 38, pp.2039 -2043, 1999.
- [5] Glowing Discharge Process, edited by Brian Chapman(Wiley inter science, New York, 1980).
- [6] Handbook of Sputtering, edited by K. Wasa and S. Hayakawa(Noyes Park Ridge,NJ, 1992).
- [7] Seung-Bum Kim, Chang-II Kim, Eui-Goo Chang, Geun-Young Yeom, "Study on Surface Reaction $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films by High Density Plasma Etching", J. Vac. Sci. Technol. A. Jul/Aug. 1999.

 저 자 소 개



金東杓(正會員)

1972년 1월 23일생. 1999년 2월 중앙대학교 전기공학과 졸업(공학사). 현재 동 대학원 전기공학과 석사과정 재학중(반도체 공정 및 플라즈마 응용전공). 주관심 분야 : 반도체 식각 공정 및 플라즈마 응용연구



金昌日(正會員)

1960년 7월 13일생. 1984년 2월 중앙대학교 전기공학과 졸업. 1986년 2월 중앙대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1993년 11월 -1995년 2월 한국전자통신연구소 반도체연구단 Post-Doc. 1995년 3월-1997년 8월 안양대학교 전기공학과 조교수. 1997년 9월-현재 중앙대학교 전자전기공학부 조교수