

The Etching Properties of SBT Thin Films in Cl₂ Inductively Coupled Plasma

金東杓* · 金昌日**
(Dong-Pyo Kim · Chang-II Kim)

Abstract - SBT thin films were etched at different content of Cl₂ in Cl₂/Ar or Cl₂/N₂ gas plasma. The maximum etch rate of SBT were 883 Å/min in Cl₂(20%)/Ar(80%) and 670 Å/min in Cl₂(20%)/N₂(80%). As Cl₂ gas increased in Cl₂/Ar or Cl₂/N₂ gas plasma, the etch rate decreased. The result indicates that physical sputtering of charged particles is dominant to chemical reaction in etching SBT thin films. To evaluate the etching mechanism of SBT thin films, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), secondary ion mass spectrometry (SIMS) and atomic force microscopy (AFM) were carried out. From the result of AFM, the rms values of etched samples in Ar only or Cl₂ only plasma were higher than that of as-deposited, Cl₂/Ar and Cl₂/N₂ plasma. This can be illustrated by a decrease of Bi content or nonvolatile etching products (Sr-Cl and Ta-Cl), which are revealed by XPS and SIMS.

Key Words : ICP, XPS, SIMS, AFM

1. 서 론

21세기 멀티 미디어 시대를 맞이하여 반도체 산업뿐만 아니라 우리 주변에서 사용되는 휴대폰, 노트북, 개인휴대정보 단말기(PDA), IMT 2000 (international mobile telecommunica-tions-2000) 등과 같은 휴대 이동통신기기와 인터넷을 중심으로 하는 정보 통신의 기술이 급속히 발전하고 있다. 이러한 멀티미디어 사회에서 요구하는 고속, 저소비 전력 메모리인 FRAM (ferroelectric random access memory)을 실현하기 위하여서는 강유전체 재료 기술 및 반도체 제조 공정 기술의 발전 없이는 불가능하다. 우선 강유전체 재료 기술 중에서 유기 금속물 합성 기술을 비롯하여 박막 증착의 기술, 열처리 기술의 지속적인 발달에 의하여 전기적·구조적으로 우수한 박막의 제작이 가능하게 되었다[1]. 그러나 강유전체 재료의 선택에 있어서 식각 공정을 고려하지 못하여 현재 강유전체 재료들의 식각이 어려운 상황에 놓여 있다. 현재 가장 유력한 재료인 PZT (Pb(Zr, Ti)O₃)와 SBT (SrBi₂Ta₂O₉)는 복합산화물로서 그 식각 메커니즘의 규명이 어렵고, 가장 반응성이 좋은 할로젠족인 Cl, F 계열의 Cl₂, CF₄ 와 CHF₃ 가스를 사용하여 식각 하여도 그 식각 부산물의 증기압이 낮아서 물리적인 이온의 충돌에 의한 식각만이 가능하다고 보고되고 있다[2]-[4]. 플라즈마를 이용한 식각 후 강유전체 박막의 특성의 손실이 많이 발생하고, 또한 비휘발성 잔류 막의

형성은 강유전체 박막의 식각을 더욱 어렵게 하고 있다. 그러므로 본 논문에서는 강유전체 박막의 특성을 감소시키지 않는 식각 공정이나 잔류물을 형성하지 않는 식각 기술에 대한 연구를 위하여 SBT 박막의 식각 메커니즘을 Cl₂/Ar 와 Cl₂/N₂ 유도 결합 플라즈마를 이용하여 규명하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 300nm의 SBT 박막은 Pt 박막 위에 MOD (metal organic deposition)방법으로 성장되었다. SBT의 박막은 전구체 (precursor)로 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 스프인코팅 된 후, 핫 플레이트 위에서 400℃에서 10분 동안 프리 베이킹 하였다. 프리 베이킹 된 SBT 박막은 O₂ 분위기 아래에서 10분 동안 800℃에서 열처리하였다. 이와 같이 준비된 SBT 박막은 ICP (inductively coupled plasma) 식각 장비를 이용하여 Cl₂/Ar 또는 Cl₂/N₂ 가스 혼합비를 변화하면서 식각 하였다. rf 전력은 600 W, 직류 자기 바이어스 전압은 250V 그리고 반응로의 압력은 15mTorr로 고정하였다. 식각 메커니즘을 규명하기 위하여 SBT 박막을 Cl₂/Ar 또는 Cl₂/N₂ 플라즈마 식각 전·후 시료들의 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 220-IXL로 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)분석을 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Al K α (1486.6 eV) 방사 (radiation)를 사용하였으며, 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (Ep)를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위

* 正 會 員 : 中央大 電子電氣工學部 博士課程
** 正 會 員 : 中央大 電子電氣工學部 助教授 · 工博
接受日字 : 2001年 2月 1日
最終完了 : 2001年 3月 28日

한 narrow scan 분석은 $E_p=20$ eV(혹은 40 eV)로 수행하였다. XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 CAMECA IMS6F SIMS (secondary ion mass spectrometry)로 질량 분석을 수행하였다. SIMS 원으로는 1.11 kV와 10.68~ 10.92 nA의 Cs^+ 이온이 사용되었다. 그리고 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 변화를 측정하기 위하여 PSIA사의 AutoProbeM5로 AFM (atomic force microscopy) 분석을 하였다. 표면 거칠기는 $1 \times 1 \mu m^2$ 면적을 추출하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 식각 속도

SBT 박막의 식각은 Cl_2/Ar 와 Cl_2/N_2 의 가스혼합비를 변화시키면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 감광막에 대한 선택비를 측정하였다. 다른 식각 공정 변수는 600 W의 rf 전력, -200 V의 직류 자기 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로의 압력으로 고정하였다.

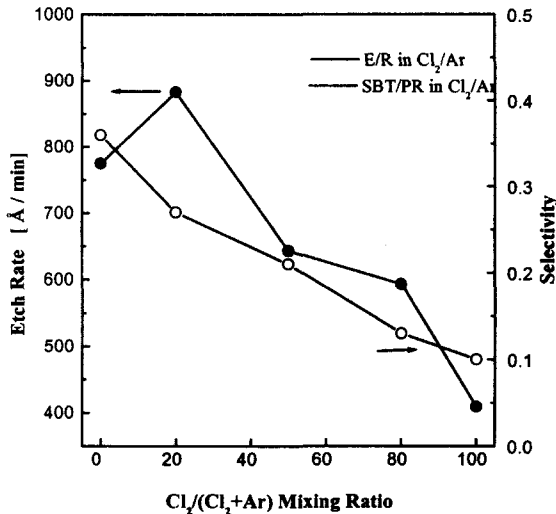


그림 1. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 대한 SBT의 식각 속도와 PR과 대한 식각 선택비의 변화. (RF power: 600 W; dc-bias voltage: -200 V; and chamber pressure: 15 mTorr)

Fig. 1. The etch rates of SBT thin films and the selectivity SBT to photo resist as a function of Cl_2 mixing ratio in Cl_2/Ar plasma. (RF power: 600 W; dc-bias voltage: -200 V; and chamber pressure: 15 mTorr)

그림 1은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 의 가스 혼합비를 변화하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 PR의 식각 선택비를 나타내고 있다. $Cl_2/(Cl_2+Ar) = 0.2$ 인 경우에, SBT의 식각 속도는 880 Å/min이고, PR의 식각 선택비는 0.28이었다. 그림 1에 나타난 것과 같이 Cl_2 가스양이 100%에서 20%까지, 즉 Ar 가스양이 증가함에 따라 SBT의 식각 속도가 증가하였다. 그리고, Ar 100%에서 즉 Cl_2 가스양이 0% 조건에서는 SBT의 식각 속도가 감소하였다. 따라서, SBT 박막을 식각 하는

데 있어서 Ar 이온 충돌과 Cl 라디칼과의 화학 반응에 의하여 식각 된다고 판단된다.

일반적으로 플라즈마에 의한 물리적인 손상은 같은 직류 자기 바이어스 전압에서 질량이 큰 물질이 많은 에너지를 가지고 있으므로 질량이 무거운 입자에 의한 손상이 크다. 그러므로 Ar 보다 질량이 작은 질소 가스를 사용하였다.

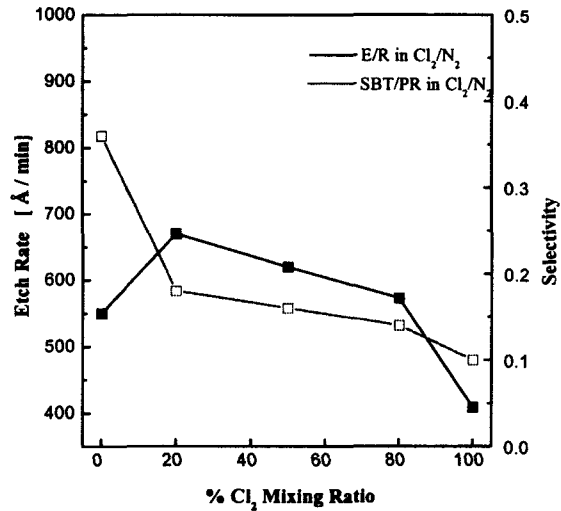


그림 2. $Cl_2/(Cl_2+N_2)$ 가스 혼합비에 대한 SBT와 Pt의 식각 속도와 PR과 대한 식각 선택비의 변화. (RF power: 600 W; dc-bias voltage: -200 V; and chamber pressure: 15 mTorr)

Fig. 2. The etch rates of SBT thin films and the selectivity SBT to photo resist as a function of Cl_2 mixing ratio in Cl_2/Ar plasma. (RF power: 600 W; dc-bias voltage: -200 V; and chamber pressure: 15 mTorr)

그림 2는 $Cl_2/(Cl_2+N_2)$ 의 가스 혼합비를 변화하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 포토 레지스터의 식각 선택비를 나타내고 있다. $Cl_2/(Cl_2+N_2) = 0.2$ 인 경우에, SBT의 식각 속도는 670 Å/min이고, 포토 레지스터의 식각 선택비는 0.26이었다. 그림 2에 나타난 것과 같이 Cl_2 가스양이 100%에서 20%까지, 즉 N_2 가스양이 증가함에 따라 SBT의 식각 속도가 증가하였다. 그리고 N_2 100%에서 즉 Cl_2 가스양이 0% 조건에서는 SBT의 식각 속도가 감소하였다. 따라서, SBT 박막을 식각 하는데 있어서 N 이온 충돌과 Cl 라디칼과의 화학 반응에 의하여 식각 된다고 판단된다.

3.2 XPS 분석

그림 3은 Cl_2 가스 혼합비에 따라 식각 한 SBT 박막 표면에서 추출한 wide scan 스펙트럼이다. 그림 3(b)에 나타난 바와 같이 Bi 피크 세기가 Ar 100%에서 급속히 감소하였고, Cl_2 가스양이 증가함에 따라 Bi 피크의 세기가 증가하고 있다. 이 결과는 Bi_2O_3 가 Ar 스퍼터링에 의하여 효과적으로 제거되기 때문이라 판단된다. 이와 반대로 Sr은 모든 조건에서 거의 변화가 없는데 이는 Sr의 효과적인 제거가 SBT의

식각 속도를 결정하는 요인이라 판단된다. 그림 3(c)에서 Cl 피크가 나타나고 있다. 이 결과로부터 Sr-Cl과 같은 식각 부산물이 SBT 박막 표면에 존재함을 알 수 있다.

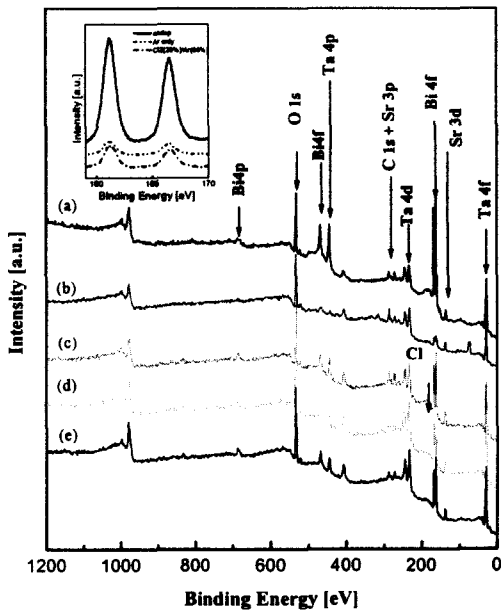


그림 3. Cl₂ 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 박막 표면의 XPS wide scan 스펙트럼: (a) as-dep., (b) Ar only, (c) Cl₂ (20%)/Ar (80%), (d) Cl₂ (20%)/N₂ (80%), (e) N₂ only.

Fig. 3. XPS wide scans of SBT thin films before and after etching as a function of % Cl₂ mixing ratio in Cl₂/Ar and Cl₂/N₂ plasma: (a) as-dep., (b) Ar only, (c) Cl₂ (20%)/Ar (80%), (d) Cl₂ (20%)/N₂ (80%), (e) N₂ only.

3.3 SIMS 분석

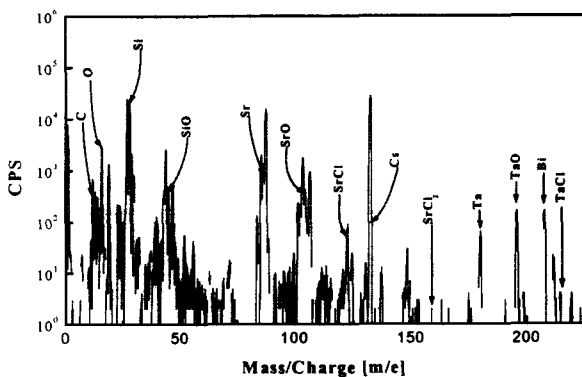


그림 4. Cl₂/(Cl₂+Ar)=0.2 가스 플라즈마로 식각 한 SBT 박막표면에서 추출한 SIMS를 이용한 질량 분석 결과.

Fig. 4. The mass analysis of SBT surface etched in Cl₂/(Cl₂+Ar)=0.2 plasma.

그림 4는 Cl₂/(Ar+Cl₂)=0.2 가스 플라즈마로 식각 한 SBT 박막 표면에서 추출한 질량 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 4를 살펴보면 SBT 박막을 구성하는 Sr, Bi, Ta, O와 식각 가스인 Cl, 그리고 식각 부산물인 Sr-Cl과 Ta-Cl이 검출되었다. 이는 XPS 분석 결과에서 관찰한 것과 같이 SBT 박막의 구성 물질인 Sr과 Ta이 Cl과 반응하여 식각됨을 확인하였다.

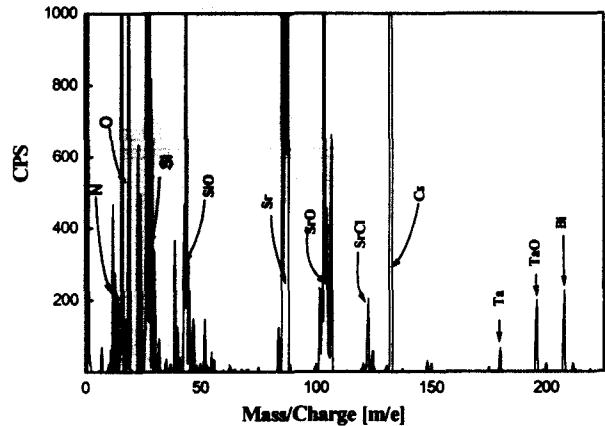


그림 5. SIMS를 이용한 Cl₂/(Cl₂+N₂)=0.2 가스 플라즈마로 식각 된 SBT 박막 표면의 질량분석 결과.

Fig. 5. The mass analysis of SBT surface etched in Cl₂/(N₂+Cl₂)=0.2 plasma.

그림 5는 Cl₂/(N₂+Cl₂)=0.2 가스 플라즈마로 식각 한 SBT 박막 표면에서 추출한 질량 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 6에서도 그림 5에서와 같이 Sr-Cl과 Ta-Cl과 같은 식각 부산물이 검출되었고, 그외에 N이 검출되고 있으므로 N이 SBT 표면에 결합을 하고 있음을 확인하였다. 이는 Cl₂/Ar 플라즈마로 식각 한 시료의 XPS 분석결과에서 관찰한 것과 같이 Sr과 Ta이 Cl과 반응하여 식각 되고 있음을 나타내고 있다.

3.4. AFM 분석

그림 6은 Cl₂/(Cl₂+Ar)의 가스 혼합비를 변화하면서 측정된 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 AFM 3차원 이미지이다. 표면거칠기의 rms (root mean square)값을 비교하면, 식각 전 시료의 rms 값은 5.9 이었다. Ar이나 Cl₂ 플라즈마로 식각 하였을 때 rms 값은 각각 8.4와 7.0 이었고, Cl₂/(Cl₂+Ar)=0.2 플라즈마로 식각 하였을 때 rms 값은 3.0이었다.

그림 7은 Cl₂/(Cl₂+N₂)의 가스 혼합비를 변화하면서 측정된 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 AFM 3차원 이미지이다. 표면 거칠기의 rms 값을 비교하면, 식각 전 시료의 rms 값은 5.9 이었다. N₂이나 Cl₂ 플라즈마로 식각 하였을 때 rms 값은 각각 5.0와 7.0 이었고, Cl₂/(Cl₂+N₂)=0.2 플라즈마로 식각 하였을 때 rms 값은 2.4이었다.

위와 같은 결과는, SBT 박막의 구성 물질의 스퍼터링 수율의 차이에 기인하거나 Cl 라디칼과 반응한 비휘발성 식각 부산물이 SBT 박막의 표면에 존재하여 표면 거칠기의 rms

값이 증가하였다고 생각된다. 거친 표면은 누설전류를 증가시키거나 정전용량을 변화시킬 수 있다.

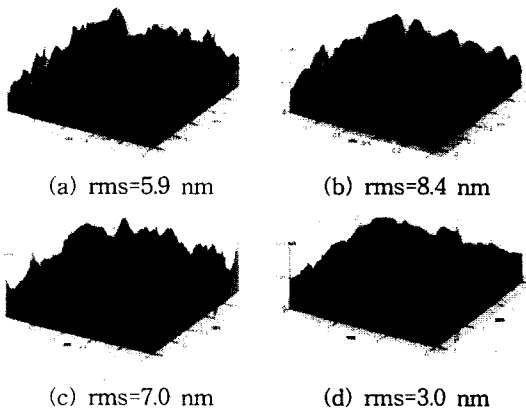


그림 6. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비를 변화시키면서 측정된 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 AFM 3차원 이미지. (a) As-Dep., (b) Ar=100%,(c) $Cl_2=100%$, (d) $Cl_2/(Ar+Cl_2)=0.2$.

Fig. 6. AFM analysis using three-dimensional images and rms surface roughness to illustrate the change in surface morphology as a function of Cl_2 mixing ratio in Cl_2/Ar plasma: (a) as-dep., (b) Ar only, (c) Cl_2 only, (d) $Cl_2/(Ar+Cl_2)=0.2$.

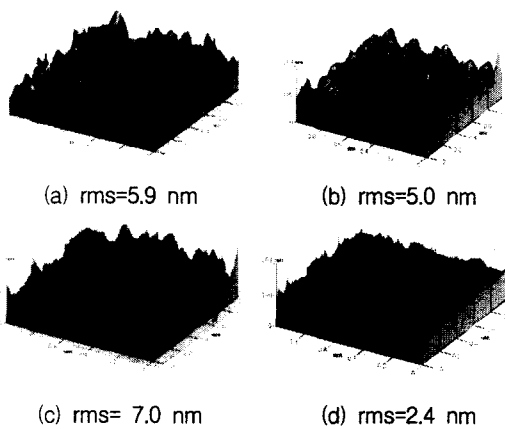


그림 7. Cl_2/N_2 가스 혼합비를 변화시키면서 측정된 식각 전·후의 SBT 박막 표면의 AFM 3차원 이미지. (a) As-Dep., (b) $N_2=100%$,(c) $Cl_2=100%$, (d) $Cl_2/(N_2+Cl_2)=0.2$.

Fig. 7. AFM analysis using three-dimensional images and rms surface roughness to illustrate the change in surface morphology as a function of Cl_2 mixing ratio in Cl_2/N_2 plasma: (a) As-Dep., (b) $N_2=100%$,(c) $Cl_2=100%$, (d) $Cl_2/(N_2+Cl_2)=0.2$.

4. 결 론

SBT 박막의 식각 특성과 식각 후 SBT 박막 표면의 변화를 연구하기 위하여, SBT 박막을 ICP 식각 장비를 사용하여 Cl_2/Ar 과 Cl_2/N_2 가스 플라즈마로 식각하였다. $Cl_2/(Cl_2+Ar)=0.2$ 인 경우, SBT의 식각 속도는 880Å/min이고, Cl_2 가스 양이 100%에서 20%까지 감소하였을 때, 즉 Ar 가스양이 증가함에 따라 SBT의 식각 속도가 증가하였다. $Cl_2/(Cl_2+N_2)=0.2$ 인 경우, SBT의 식각 속도는 670Å/min이고, Cl_2 가스 양이 100%에서 20%까지 감소하였을 때, 즉 N_2 가스양이 증가함에 따라 SBT의 식각 속도가 증가하였다. XPS와 SIMS 분석 결과 Cl_2/Ar 과 Cl_2/N_2 가스 플라즈마로 식각된 시료들에서 SrCl과 TaCl 결합을 관찰하였다. 그리고 AFM 분석 결과에서 순수 Ar 플라즈마와 순수 Cl_2 플라즈마를 이용하여 식각 하였을 때 표면거칠기의 rms 값이 식각전의 시료나 Cl_2/Ar 과 Cl_2/N_2 가스 플라즈마로 식각된 시료의 값보다 증가하였다. 이는 SBT 박막을 구성하는 물질들의 스퍼터링 수율이 다르기 때문에 기인하고 Cl_2 플라즈마와 반응한 식각 부산물의 비휘발성 때문에 기인한다고 판단된다.

위의 결과로부터 SBT 박막의 식각에 있어서 Ar 이온의 충격 효과가 가장 큰 영향을 미치며, SBT 표면은 Ar 이온에 의해 금속원자와 산소원자간의 복잡한 결합이 깨어져 M(Sr, Bi, Ta)-O의 형태로 떨어져나간다. 그러나, 금속-산소 결합보다 금속-염소의 결합 즉, M(Sr, Bi, Ta)-Cl의 결합이 있을 때, 그 스퍼터링 효과는 더 큰 것으로 추정된다.

참 고 문 헌

- [1] R. Ramesh, Thin Film Ferroelectric Materials and Devices, Kluwer, Boston, 1997.
- [2] S. B. Desu and W. Pan, "Reactive ion etching of ferroelectric $SrBi_2Ta_2O_9$ thin film", Appl. Phys. Lett. 68(4), pp. 566-56, 1996.
- [3] 김동표, 김창일, "MEICP 식각에 의한 SBT 표면 반응 연구", 대한전자공학회논문지, SD편, 제 37권, 제 4호, pp. 239-244, 2000.
- [4] Jung Woo Seo, Do-Haing Lee, Won-Jae Lee, Byoung-Gon Yu, Kwang-Ho Kwon, Geun-Young Yeom, Eui-Goo Chang and Chang-Il Kim, "The etching characteristics of $SrBi_2Ta_2O_9$ film with Ar/ CHF_3 plasma", J. Vac. Sci. Tech. A 18(4), pp.1354-1358, 2000.
- [5] Seun-Bum Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, and Guen-Young Yeom, "Study on Surface Reaction of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films by High Density Plasma Etching", J. Vac. Sci. Tech. A 17(4), pp.2156-2161, 1999.
- [6] B. Chapman, Glow Discharge Process, Wiley Inter Science, New York, 1980.
- [7] J. Chastain, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer, Minnesota, 1992.

저 자 소 개



김 동 표 (金 東 杓)

1972년 1월 23일 생. 1999년 2월 중앙대 전기공학과 졸업. 2001년~현재 동 대학원 전자전기공학부 박사과정

Tel : 02-820-5334, Fax : 02-812-9651

E-mail : dpkim@ms.cau.ac.kr



김 창 일 (金 昌 日)

1960년 7월 13일 생. 1984년 2월 중앙대 전기공학과 졸업. 1993년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1997년 9월~현재 중앙대 전자전기공학부 조교수.

Tel : 02-820-5334, Fax : 02-812-9651

E-mail : cikim@cau.ac.kr