

Ar/CHF₃ 플라즈마를 이용한 SBT 박막에 대한 식각 메카니즘 연구

A study on etching mechanism of SBT thin flim by using Ar/CHF₃ plasma

서정우*, 이원재**, 유병곤**, 장의구*, 김창일*

Jung-Woo Seo*, Won-Jae Lee**, Byong-Gon Yu**, Eui-Goo Chang*, Chang-Il Kim*

Abstract

In this study, the SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) thin films were etched by using magnetically enhanced inductively coupled Ar/CHF₃ plasma as function of CHF₃/(Ar+CHF₃) gas mixing ratio. Maximum etch rate of SBT thin films was 1650 Å/min and the selectivities of SBT to Pt and photoresist (PR) were 1.35 and 0.94, respectively, under CHF₃/(Ar+CHF₃) of 0.1. For study on etching mechanism of SBT thin film, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) surface analyses and secondary ion mass spectrometry (SIMS) mass analysis of etched SBT surfaces were performed. Among the elements of SBT thin film, O atoms form volatile products such as CO₂ and H₂O by CHF₃ gas addition and are effectively removed. In SBT thin film, M(Sr, Bi, Ta)-O bonds are broken by Ar ion bombardment and form SrF and TaF₂ by chemical reaction with F. SrF and TaF₂ are removed more easily by Ar ion bombardment. Scanning electron microscopy (SEM) was used for the profile examination of etched SBT film and the cross-sectional SEM profile of etched SBT film under CHF₃/(Ar+CHF₃) of 0.1 was about 85°.

Key Words(중요용어) : SBT, etching(식각), CHF₃, mechanism(메카니즘)

1. 서론

FRAM (ferroelectric random access memory) 는 강유전체의 반전분극과 외부전계와 분극간의 히스테리시스 특성을 이용한 메모리 소자로써, EEPROM (electrically erasable and programmable read only memory)과 플래쉬 메모리 (flash memory)에 비해서 전력소모가 적고, 속도가 빠르며 정보 변환시 안정성이 뛰어나, 현재 많은 연구가 집중되고 있으며, 그 집중도가 향상된다면, DRAM을 대체할 수 있는 차세대 메모리으로써 주목받고 있다.^[1, 2]

강유전체 메모리 소자의 축적 커패시터를 위한 강유전체 재료들 중에서 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)는 잔류분극이 충분히 크고 항전계 (E_c)가 작으며 소자의 피로현상이 거의 없어, FRAM 응용을 위한 메모리 커패시터 재료로써 주목받고 있다.^[3] 그러나, SBT는 그 할로겐화물의 증기압이 매우 낮고, 비등점이 높아서 그 화학적 식각이 어렵다. 따라서 충분한 식각률을 얻기 힘들고, 마스크 물질과 하부 전극 물질에 대한 선택적 식각이 어려우며, 양호한 형상을 얻기 힘들다. 강유전체 커패시터를 채용한 FRAM을 집적화하기 위해서는 강유전체 박막과 상·하부 전극의 패턴형성 기술의 개발이 요구되나, SBT 박막의 식각 특성에 관한 연구는 거의 발표된 바가 없다.^[4, 5]

본 논문에서는 MEICP (magnetically enhanced inductively coupled plasma) 식각 시스템을 이용하여, CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따른 SBT 박막의 식각

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울특별시 동작구 흑석동 221)
FAX: 02-812-9651 E-mail: cikim@cau.ac.kr
** : 한국전자통신연구원 회로소자기술연구소
1999년 11월 18일 접수, 2000년 2월 1일 심사완료

특성을 연구하였고 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 및 SIMS (secondary ion mass spectrometry) 분석을 통하여 식각 후 SBT 박막 표면의 화학결합을 분석하였으며, SEM (scanning electron microscopy)을 이용하여 패턴된 SBT 박막의 형상을 확인하였다.

이들 실험의 분석 결과들을 통해, CHF₃ 가스의 화학적 작용과 Ar 이온의 역할을 고려하여, SBT 박막의 식각 메커니즘을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시료는 비저항 0.85-1.15 Ω cm의 (100) p-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 실리콘 웨이퍼 위에 6000 Å의 SiO₂ 층을 성장하였다. 전극과 SiO₂ 층의 접착력을 강화하기 위하여 300 Å의 Ti층이 증착되었다. Ti 층위에 1000-1500 Å의 Pt 박막이 스퍼터링 방법으로 증착된 뒤, metal organic decomposition (MOD) 방법에 의해 2000 Å의 SBT 박막이 증착되었다. SBT 박막은 전구체로써 Strontium 2-ethylhexanoate, Bismuth 2-ethylhexanoate, tantalum ethoxide를 사용하였고, 용매로써 xylane을 사용하였다. Sr : Bi : Ta의 mole 비율이 0.8 : 2.4 : 2.0 인 혼합용액을 Pt 박막 위에 스프인 코팅 한 후, 핫 플레이트 위에서 40℃에서 10분 동안 프리 베이킹하였다. 그 후 800℃의 O₂ 분위기에서 10분 동안 열처리하였다. 이와 같이 준비된 시료는 SBT/Pt/Ti/SiO₂/Si 구조를 갖으며, 1x1 크기로 쪼개어 사용하였다.

고밀도 플라즈마에 의한 SBT 박막의 식각을 위해 반응로 외벽에 2000 가우스의 영구자석 4 쌍을 대칭적으로 설치한 MEICP 시스템을 이용하였고, CHF₃/(Ar+CHF₃) 플라즈마의 가스 혼합비에 따라 실험하였으며, RF-전력, dc 바이어스 전압 및 반응로 압력은 600 W, 150 V, 50 mTorr로 각각 고정되었다. 모든 시료는 1 분 동안 식각되었으며, SBT 박막의 식각 특성 조사를 위해 식각물 및 Pt, PR, SiO₂에 대한 선택비가 측정되었다.

식각 후 시료표면의 화학반응을 알기 위하여 XPS에 의한 relative atomic percentage와 Sr, Bi, Ta, F에 대한 narrow scan 스펙트럼을 분석하였다. 또한, XPS에 의한 분석을 보완하고 구체적인 반응물의 형태를 관찰하기 위해 SIMS를 이용하여, 식각 후 SBT 표면의 질량분석을 수행하였다.

패턴 형성을 위해 사용된 PR 마스크는 O₂ 플라즈마에 의해 제거되었고, SEM을 이용하여 식각된 SBT 박막의 단면 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 CHF₃/(Ar+CHF₃)의 가스 혼합비에 따른 SBT 박막의 식각률과 Pt, PR, SiO₂에 대한 SBT 박막의 선택비를 보여 주고 있다. 그림 1에서 SBT 박막의 식각률은 0.1의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에서 1650 A/min으로 최대치를 나타내며, 전체적으로는 Ar의 분압이 감소함에 따라 식각률도 감소함을 나타내고 있다. 이 결과에서 CHF₃ 가스 첨가에 따른 화학적인 조력이 예상되고, SBT 내의 금속원자와 플루오린과의 화학 반응을 통해 SBT 박막의 식각률이 증가함을 예상할 수 있다. 그러나, SBT 내의 금속원소인 Sr, Bi, Ta의 할로젠 화합물의 증기압은 매우 낮아 F-M(M=Sr, Bi, Ta) 화합물은 비휘발성이며, Ar 이온의 스퍼터링 효과가 감소함에 따라서, 즉 CHF₃의 분압이 10 % 이상으로 증가함에 따라 식각률은 현저히 떨어지고 있음을 알 수 있다. 그림 1에서 Pt, PR에 대한 SBT 박막의 선택비는 0.1의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에서 각각 1.35, 0.94 이다. Pt는 화학적 안정성이 커서, CHF₃ 가스의 분압 증가에 따른 화학적 식각은 기대할 수 없으며, Ar 이온의 충격의 감소에 따라 Pt에 대한 SBT의 선택비는 급격히 증가한다. PR과 SiO₂는 CHF₃ 가스의 증가에 따라 화학적인 반응에 의한 식각률이 증가되어, SBT 박막의 PR 과 SiO₂에 대한 선택비는 감소하고 있다.

그림 2는 식각 후 SBT 표면의 XPS 분석에 의한 relative atomic percentage의 변화를 보여주고 있다. 그림 2에서 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비가 증가함에 따라 산소의 relative atomic percentage는 감소하고, F의 경우는 증가한다. 이로부터 산소는 CHF₃가스의 첨가로 인하여 효과적으로 제거되고 있으며, C 또는 H와의 반응이 예상된다. F는 CHF₃의 분압이 증가함에 따라 증가하며, SBT 박막과 반응한 후, 표면에 많이 남아 있음을 알 수 있다. CHF₃ 10 % 첨가 시 식각률의 증가는 F와 SBT 내의 금속원자 간의 화학반응에 의해 향상되었으나, 이온 충격이 급격히 줄어든 100 % CHF₃ 조건에서는, CHF₃ 가스와 SBT 간의 화합물들이 표면에 잔류하여, 부동태 층을 형성할 것으로 예상된다. Sr, Bi, Ta의 relative atomic percentage의 변화로부터 CHF₃ 가스의 분압이 증가할수록 SBT 표면에 passivation layer가 형성되어 Sr, Bi, Ta의 relative atomic percentage가 감소하는 것으로 추정된다.

SBT 식각에서, CHF₃ 가스의 화학적 반응을 연구하기 위하여, 식각 후 SBT 표면의 XPS narrow scan 스펙트럼을 분석하였다. 그림 3은 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에

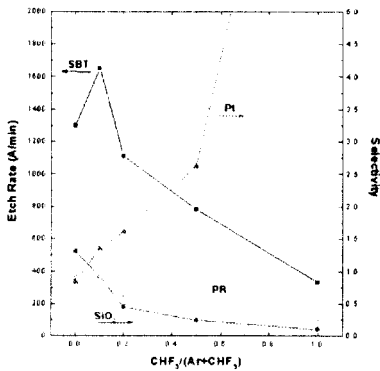


그림 1. SBT 박막의 식각률과 Pt, PR, SiO₂에 대한 선택비
Fig. 1. Etch rate of SBT thin film and selectivities to Pt, PR and SiO₂ with CHF₃/(Ar+CHF₃) gas mixing ratio

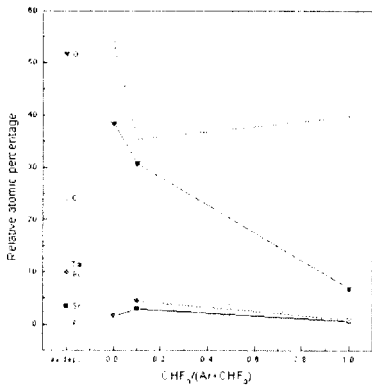


그림 2. 식각 후 SBT 박막 표면의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따른 relative atomic percentage
Fig. 2. Relative atomic percentages of SBT surface etched with CHF₃/(Ar+CHF₃) gas mixing ratio

따라 식각된 SBT 표면의 Sr 3d의 narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 3(1)에서 135.39 eV, 137.04 eV의 binding energy를 갖는 피크들은 Sr 3d_{5/2}-O Sr 3d_{3/2}-O와 일치하며, 그림 3(2), (4)에서 Sr 3d_{5/2}-F_x와 Sr 3d_{3/2}-F_x 결합이 133.67 eV와 135.50 eV에서 나타나고 있다. 그림 3(3)에서는 Sr 3d_{3/2}와 Sr 3d_{5/2} 피크의 세기가 증가하였음을 나타내며, 이러한 결과들로부터 Sr-O 결합이 Ar 이온 충격에 의해 깨어지고, 깨어진 Sr에 F가 결합하였음을 추정할 수 있다.

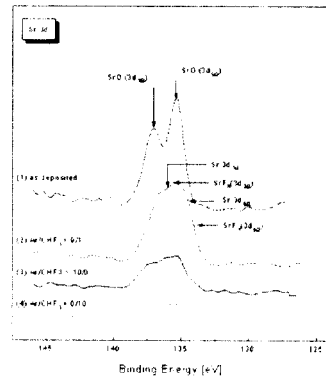


그림 3. 식각 후 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 박막 표면의 Sr 3d narrow scan 스펙트럼
Fig. 3. Sr 3d narrow scan spectra of SBT surface etched with CHF₃/(Ar+CHF₃) gas mixing ratio

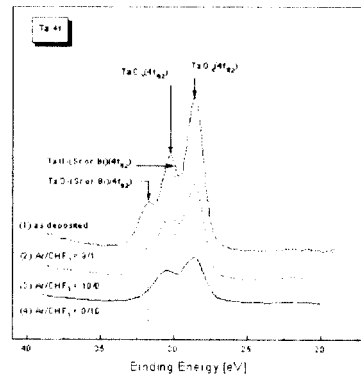


그림 4. 식각 후 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 박막 표면의 Bi 4f narrow scan 스펙트럼
Fig. 4. Bi 4f narrow scan spectra of SBT surface etched with CHF₃/(Ar+CHF₃) gas mixing ratio

그림 4는 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Bi 4f의 narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 4에서 Bi-F의 결합은 보이지 않으며, Bi와 F는 거의 반응하지 않음을 알 수 있다. 따라서 Bi는 Ar 이온 충격에 의해서만 식각 된다고 판단된다.

그림 5는 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 Ta 4f의 narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5에서 Ta 4f_{7/2}-O와 Ta 4f_{5/2}-O의 결합이 28.59 eV와 30.36 eV에서 나타나고 있으며, 29.88 eV와 31.75

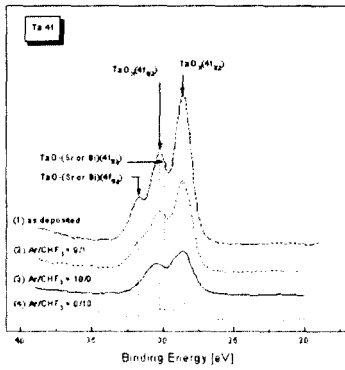


그림 5. 식각 후 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 박막 표면의 Ta 4f narrow scan 스펙트럼
 Fig. 5. Ta 4f narrow scan spectra of SBT surface etched with CHF₃/(Ar+CHF₃) gas mixing ratio

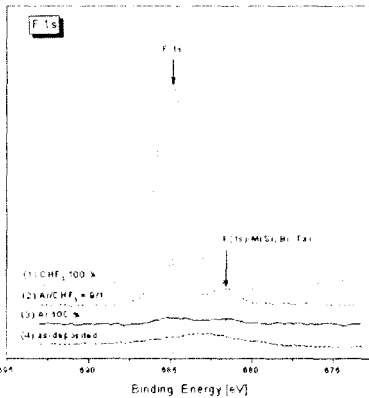


그림 6. 식각 후 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 박막 표면의 F 1s narrow scan 스펙트럼
 Fig. 6. F 1s narrow scan spectra of SBT surface etched with CHF₃/(Ar+CHF₃) gas mixing ratio

eV에서의 피크는 Ta 4f_{7/2}-O-Bi(or Sr)와 Ta 4f_{5/2}-O-Bi(or Sr)로 예상되어 진다.

그림 6은 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 표면의 F 1s의 narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 6에서 식각 전의 SBT 박막과 Ar 100 %로 식각한 경우, F 1s의 피크는 거의 나타나지 않으며, 0.1의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에서 식각한 SBT 박막의 경우, 결합 에너지가 684.9 eV에서 F 1s 피크가 나타나고,

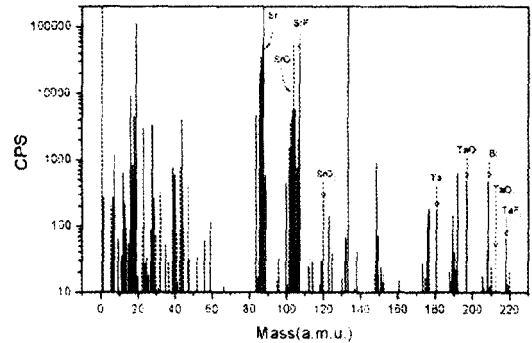


그림 7. 0.1의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에서 식각된 SBT 박막 표면의 SIMS에 의한 질량분석
 Fig. 7. Mass analysis of SBT surface etched with CHF₃/(Ar+CHF₃) of 0.1 by secondary ion mass spectrometer (SIMS)

그림 8. (a) 100 % Ar 가스 조건과 (b) 0.1의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에서 식각된 SBT 박막의 단면 SEM 사진

Fig. 8. The cross sectional SEM photographs of SBT film etched with (a) 100 % Ar condition and (b) CHF₃/(Ar+CHF₃) of 0.1

681.1 eV에서는 화학 결합에 따른 새로운 피크가 나타나고 있다. 681.1 eV에서의 피크는 SBT 내의 금속원소와의 결합에 의한 피크이며, CHF₃ 100 % 조건에서는 이러한 결합이 거의 나타나고 있지 않다. 이 결과들로부터, CHF₃ 가스 첨가에 의한 F-M(Sr, Bi, Ta)의 결합은 SBT 박막 식각시, Ar 이온의 충격에 의해 O-M(Sr, Bi, Ta)의 결합이 깨어진 후에 대부분 가능하며, Ar 이온의 충격이 없는 100 %

CHF₃ 조건에서는 F-M(Sr, Bi, Ta)의 결합이 어려움을 알 수 있다. 또한 그림 1의 결과와 비교할 때, F-M(Sr, Bi, Ta) 화합물은 Ar 이온의 충격에 의해 O-M(Sr, Bi, Ta) 상태의 화합물보다 쉽게 스퍼터됨이 예상된다.

구체적인 F-M(Sr, Bi, Ta) 결합을 갖는 화합물의 형태를 분석하기 위하여 SIMS를 이용한 질량 분석을 수행하였다. 그림 7은 0.1의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에서 식각한 SBT 박막의 SIMS에 의한 질량 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 7에서 CHF₃ 가스 첨가에 따른 F-M 결합은 Sr-F, Ta-F₂이며, 상대적으로 Sr-F 결합이 더욱 많이 나타나고 있다.

이상의 결과로부터 SBT 박막의 식각 과정은 다음과 같이 추론된다.

첫째, SBT 박막은 Ar 이온 충격에 의해 M(Sr, Bi, Ta). M(Sr, Bi, Ta)-O 등의 형태로 조각진다.

둘째, CHF₃ 가스의 첨가에 의해 M(Sr, Bi, Ta)-F의 결합을 형성하며, SBT 내의 O는 C 와 H에 의해 CO₂나 H₂O의 형태로 쉽게 제거된다.

셋째, M(Sr, Bi, Ta). M(Sr, Bi, Ta)-O, M(Sr, Bi, Ta)-F 등의 화합물들은 충분한 Ar 이온 충격이 있을 때에만 효과적으로 식각된다.

넷째, Ar 이온 충격이 줄어들고 CHF₃ 가스가 증가함에 따라 C, H, F 등을 포함하는 부동태 층이 형성된다.

그림 8은 Ar 100 % 조건과 0.1의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비 조건에서 식각한 SBT 박막의 단면 SEM 형상을 보여주고 있다. 그림 8(1)에서는 Ar 이온 충격 효과에 의해서만 식각되었기 때문에, 패터된 SBT 박막의 기울기는 58° 정도로써 좋지 않은 경사도를 보이고 있으며, 그림 8(2)에서는 CHF₃ 가스 첨가에 의해 패터된 SBT 박막의 기울기가 85° 이상으로 상당히 양호한 형상을 얻을 수 있었으며, SBT 박막의 뒤쪽으로 식각 부산물이 잔존하는 것이 관찰된다.

4. 결론

CHF₃/(Ar+CHF₃) 플라즈마를 이용하여 SBT 박막을 식각하였으며, 0.1의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에서 1650 A/min의 식각률을 얻을 수 있었다. XPS와 SIMS 분석을 통하여 SrF와 TaF₂의 화학결합을 확인하였으며, O-M(Sr, Ta) 결합 보다 F-M(Sr, Ta) 결합이 Ar 이온 충격

에 의해 쉽게 스퍼터됨이 예상된다. 10 % CHF₃ 가스 첨가를 통해 SBT 박막의 식각 특성을 향상 시켰으며, 패터된 SBT 박막의 기울기는 약 85° 정도로 상당히 우수하였다.

SBT 박막의 식각에 있어서 Ar 이온의 충격 효과는 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-불소의 결합 즉, M(Sr, Bi, Ta)-F의 결합이 있을 때, 그 스퍼터링 효과는 더 큰 것으로 추정된다. CHF₃ 가스의 첨가에 의한 다른 첨가 효과는 Ar 이온 충격에 의해 깨어진 O 원자의 제거로써, relative atomic percentage의 변화로부터 알 수 있으며, O 원자의 효과적인 제거가 SBT 박막의 식각률을 향상시킨 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] Won-Jae Lee, Chang-Ho Shin, Chae-Ryong Cho, Jong-Sun Lyu, Bo-Woo Kim, Byoung-Gon Yu, and Kyoung-Ik Cho, "Electrical properties of SrBi₂Ta₂O₉/Insulator/Si structures with various insulators," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 2039-2043, 1999.
- [2] G. E. Menk, S. B. Desu, W. Pan, and D. P. Vijay, "Dry etching issues in the integration of ferroelectric thin film capacitor," Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 433, pp. 198-200, 1996.
- [3] T. Hayashi, T. Hara, and H. Takahashi, "Preparation and dielectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin film by sol-gel method," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 5900-5903, 1996.
- [4] Chee-Won Chung and Chang-Jung Kim, "Etching effects on ferroelectric capacitors with multilayered electrodes," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, pp. 2747-2753, 1997.
- [5] S. B. Desu and W. Pan, "Reactive ion etching of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films," Appl. Phys. Lett., Vol. 68 (4), pp. 566-568, 1996.