

Cl₂/CF₄/Ar 유도결합 플라즈마에 의해 식각된 SBT 박막의 표면 손상

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

김동표*, 김창일*, 이철인**, 김태형***, 이원재****, 유병곤****,
(Dong-Pyo Kim*, Chang-Il Kim*, Cheol-In Lee**, Tae-Hyung Kim***,
Won-Jae Lee****, and Byung-Gon Yu****)

Abstract

SrBi₂Ta₂O₉ thin films were etched in Cl₂/CF₄/Ar inductively coupled plasma (ICP). The maximum etch rate was 1300 Å/min at 900 W ICP power in Cl₂(20%)/CF₄(20%)/Ar(60%). As RF source power increased, radicals (F, Cl) and ion (Ar⁺) increased. The influence of plasma induced damage during etching process was investigated in terms of P-E hysteresis loops, chemical states on the surface, surface morphology and phase of X-ray diffraction. The chemical states on the etched surface were investigated with X-ray spectroscopy and secondary ion mass spectrometry. After annealing 700 °C for 1 h in O₂ atmosphere, the decreased P-E hysteresises of the etched SBT thin films in Ar and Cl₂/CF₄/Ar plasma were recovered.

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

1. 서론

최근 비휘발성 메모리 (nonvolatile memory) 소자들 중에서 SBT (strontium-bismuth-tantalate: SrBi₂Ta₂O₉) 와 PZT (lead-zirconate-titanate: Pb(Zr,Ti)O₃) 등 강유전체 물질들 메모리 셀의 커패시터로 채용한 강유전체 메모리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지의 활발한 연구의 결과, 피로현상이 없으며 누설전류가 적고 우수한 SBT 박막의 성장이 가능하게 되었다 [1]. 기존의 DRAM (dynamic random access memory)의 CMOS 제조공정을 이용하고 FRAM (ferroelectric random access memory)의 고집적화를 위하여서는 강유전

체 박막의 플라즈마를 이용한 건식 식각이 필요하다. 건식 식각 공정 중에 강유전체 박막이 플라즈마에 노출되면, 강유전체 박막이 대전된 이온에 의하여 물리적 손상을 입게 되고, 또한 비휘발성 식각 부산물에 의하여 SBT 박막 표면에서 화학정량이 변화하게 되므로 SBT 강유전체 커패시터의 전기적 특성에 영향을 미치게 된다 [2-5]. 이원재 등 [6]은 1999년에 MERIE (magnetically enhanced reactive ion etching)와 Cl₂/CF₄/O₂와 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마를 이용하여 SBT 박막을 식각하고 O₂ 분위기에서 열처리 과정을 통하여 플라즈마에 의한 손상이 회복되는 것을 보고하였고, Asami 등 [7]은 ECR (electron cyclotron resonance) 식각 장치와 Ar 가스를 이용하여 SBT 박막 식각 하였고, 다음 O₂ 분위기에서 열처리 하였을 때 급속 Bi가 Bi₂O₃로 산화되면서 누설전류가 감소하고 있다는 것을 각각 보고 하였다.

따라서 본 연구에서 Cl₂ 가스를 Ar/CF₄ 가스 플라즈마에 첨가하였고, ICP (inductively coupled plasma) 식각 장비를 이용하여 SBT 박막을 식각하였다. 식각 특성을 평가하기 위하여 가스의 혼합

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

** : 안산공과대학 전기과

*** : 여주대학 전기과

**** : 한국전자통신연구원 반도체신기술연구소

2001년 12월 10일 접수, 2002년 1월 25일 1차 심사 완료

2002년 3월 15일 2차 심사 완료, 2002년 4월 8일 최종심사 완료

비를 변화하면서 식각 속도를 관찰하였다. 플라즈마 식각 전후와 열처리 후의 SBT 박막을 SEM (secondary electron microscopy), XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), XRD (x-ray diffraction)와 SIMS (secondary ion mass spectrometry)를 이용하여 관찰 하였다. 그리고 precision workstation을 이용하여 P (polarization) -E (electric field) 히스테리시스 곡선을 측정하였다.

2. 실험

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 접착력을 강화하기 위하여 1000Å의 Ti층이 증착되었다. 그 위에 1000Å의 Pt가 스퍼터링 방법으로 증착된 뒤, 2000Å의 SBT 박막은 MOD (metal-organic deposition) 방법으로 성장하였다. SBT의 박막은 전구체로 Strontium 2-ethylhexanoate, Bismuth 2-ethylhexanoate, tantalum ethoxide, 용매로 xylene을 사용하였다. Sr: Bi: Ta의 몰 비율이 0.8:2.4:2.0인 혼합 용액을 Pt 위에 spin-coating 한 후, 400°C 의 hot plate 위에서 10분 동안 pre-bake 하였다. Prebake 한 SBT 박막을 O_2 분위기 아래에서 10분 동안 800°C 에서 열처리하였다. 그리고 전기적 특성을 관찰하기 위하여 1500Å의 Pt 박막을 스퍼터링 방법으로 SBT 박막위에 증착 하였다. 이 상부 Pt 전극은 SBT 식각 시 마스크로 사용되었다.

본 실험에서 SBT 박막의 식각을 위하여 유도결합 플라즈마의 발생과 dc-self bias를 위하여 13.56 MHz의 RF 전력이 각각 상·하부의 전극에 인가되었다. SBT 박막의 식각은 RF source 전력 변화에 대한 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 Pt의 식각 선택비를 측정하였다. 식각 공정 변수는 $\text{Cl}_2(20\%)/\text{CF}_4(20\%)/\text{Ar}(60\%)$ 의 가스 혼합비, 20 sccm의 총 유량비, -200 V의 dc-bias 전압과 15 mTorr의 반응로 압력으로 고정하였다. 식각 속도는 Tencor α -step surface profiler를 이용하여 측정하였다. 2000 Å 두께와 300 μm 지름의 Pt dot 상부 전극을 스퍼터링 방법과 shadow mask를 이용하여 SBT/Pt 시료위에 증착하여 Pt/SBT/Pt 커패시터를 형성 하였다. Radiant precision workstation을 이용하여 식각 전·후의 Pt/SBT/Pt 시료와 식각 후 열처리한 Pt/SBT/Pt 시료의 P-E 특성 변화를 관찰 하였다. Pt 상부 전극이 없는 SBT 벌

크 시료를 이용하여, 표면 morphology의 변화는 SEM를 이용 관찰하였으며, 박막 표면 화학 결합의 변화는 XPS (ESCALAB 220-IXL)를 이용 관찰 하였다. 이때 1486.6eV 에너지를 가지는 Al-K α 로 방사를 하였다. 결정상의 변화는 XRD (XRD-Rigaku RTP 300RC)를 이용 측정하였다. 그리고 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 source 전력의 변화에 따른 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막의 Pt박막에 대한 선택비를 나타내고 있다. 식각 가스 혼합비는 $\text{Cl}_2(20\%)/\text{CF}_4(20\%)/\text{Ar}(60\%)$ 이었고, 그림 1을 살펴보면 700 ~ 900 W의 RF source 전력의 범위까지 SBT 박막과 Pt 박막의 식각 속도는 증가하였다. ICP 전력이 증가함에 따라 플라즈마 내의 Ar 이온과 Cl/F 라디칼의 밀도가 증가하였고[8,9], 이로

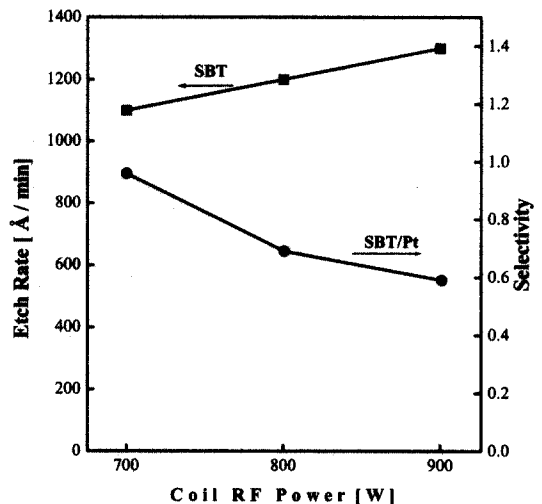


그림 1. RF source 전력 변화에 대한 SBT박막의 식각 속도 변화 및 SBT 박막의 Pt 식각 선택도 변화(DC-bias 전압 -200 V, 반응로의 압력 15 mTorr).

Fig. 1. The etch rate of SBT and the selectivity of SBT to Pt as a function of RF source power(DC-bias voltage of -200 V, and chamber pressure of 15 mtorr).

인하여 SBT 와 Pt 박막의 식각 속도를 증가시켰다. 그러나 RF source 전력의 증가에 따른 SBT 박막의 Pt 박막에 대한 식각 선택비는 그림 1에 나타난 것과 같이 감소하였다. 이는 Ar 이온의 물리적 식각에 의한 영향이 Pt를 식각할 때 SBT를 식각 할 때 보다 강하게 작용하기 때문이라 판단된다. RF source 전력이 900 W 일 때 SBT의 식각 속도는 1300 Å/min 이었고, Pt의 식각 속도는 2200 Å/min 이었다. 이때, SBT의 Pt에 대한 선택비는 0.6이었다.

그림 2는 Pt/SBT/Pt 커패시터의 P-E 히스테리시스 곡선을 나타내고 있다. 그림 2(a)는 Pt/SBT/Pt 시료는 Ar 플라즈마를 이용하여 식각 되었고, 그림 2(b)는 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마를 이용하여 식각 되었다. 각각의 그림은 식각 전/후와 식각 후 O₂ 분위기에서 700 °C에서 1시간 열처리 한 시료에서 측정된 P-E 히스테리시스 곡선을 포함하고 있다. 잔류분극 값 (2P_r)은 2개의 기억정보에, 즉 "1"과 "0", 기인한 전하량과 등가가 된다. 그러므로 이 값이 클수록 FRAM의 읽어내기 마진이 커지므로 식각 공정 후에도 이 잔류 분극의 값의 변화가 없어야 한다. 그림 2(a)에 나타난 바와 같이 Ar 플라즈마 식각 후 P-E 히스테리시스 곡선이 왜곡되고 잔류분극 값이 감소하였다. 또한 700 °C에서 열처리

하였음에도 불구하고 잔류분극 값은 식각 전의 값으로 회복되지 않았다. 이는 플라즈마에 노출된 Pt/SBT/Pt 커패시터의 측벽이 Ar 이온에 의하여 격자손상을 받고, 이 손상이 열처리 후에도 회복되지 않았기 때문이라 판단된다. 그림 2(b)에 나타난 바와 같이 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마로 Pt/SBT/Pt 구조의 시료를 식각한 경우, 식각 후에도 전형적인 P-E 히스테리 곡선을 유지하고 있으나, 잔류 분극의 값은 조금 감소하였다. 그러나 잔류 분극 값이 Ar 플라즈마로 식각 한 경우 보다는 크고, 700 °C에서 열처리 후 잔류 분극 값이 식각 전의 값보다는 작지만 증가 하였다. 이는 Cl과 F 라디칼들이 플라즈마에 노출된 Pt/SBT/Pt 커패시터의 측벽과 반응하여 비휘발성 식각 부산물인 SrCl_x, SrF_x, TaF_x를 형성하였고, 이들 식각 부산물이 O₂ 열처리를 통하여 금속-산화물로 변화되었거나, 식각 후 증가한 금속 Bi가 산소와 결합을 하여 Bi-O 결합이 증가하였기 때문으로 판단된다.

그림 3은 SBT 박막을 (a) 식각 전, (b) Ar, (c) Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 식각 후, (d) Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 식각 후 O₂ 분위기에서 1시간 동안 700 °C로 열처리한 시료들의 표면의 morphology를 SEM을 이용하여 측정된 사진들이다. 그림 3(a)에서 일정한

그림 2(a). Ar 플라즈마 식각 전/후와 식각 후 열처리한 SBT 박막의 P-E 히스테리시스 곡선.

Fig. 2(a). P-E hysteresis loops of SBT films before and after etching in Ar plasma and annealed at 700C for 30 min.

그림 2(b). Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 식각 전/후 와 열처리 한 SBT 박막의 P-E 히스테리시스 곡선

Fig. 2(b). P-E hysteresis loops of SBT films before and after etching Cl₂/CF₄/Ar plasma and annealed at 700C for 30 min.

크기의 결정립과 명확한 결정립계가 SBT 박막 표면에 나타내고 있다. 그러나 그림 3(b)와 (c)에 나타난 바와 같이 Ar 플라즈마와 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마로 식각된 SBT 박막의 표면은 결정립계가 명확하게 구분되지 않으며 평탄화됨을 알 수 있다. 이는 식각 공정 중에 Ar 이온이나 비휘발성 식각 부산물에 의하여 플라즈마에 노출된 SBT 박막의 표면이 평탄화 되었다고 사료된다. 그러나 700 °C 산소 분위기 아래에서 1시간 동안 열처리 하였을 때 플라즈마 처리전의 SBT과 같이 결정립의 경계가 명확하지 않으나, 결정립이 재성장 되고 있음을 관찰 하였다.

그림 4는 (a) Ar, (b) Ar/CF₄/Cl₂ 플라즈마 및 (c) Ar/CF₄/Cl₂ 플라즈마 식각 후 700°C에서 O₂ 분위기로 1시간 동안 열처리한 시료들에서 측정된 Bi 4f의 XPS narrow scan 결과를 나타내고 있다. 그림 4에 나타난 바와 같이 Ar 플라즈마 식각 후 Bi-O 결합의 세기가 감소하였고, 금속 Bi가 나타나고 있다. 그러나 Ar/CF₄/Cl₂ 플라즈마와 Ar/CF₄/Cl₂ 플라즈마로 식각 후 700 °C에서 1시간 열 처리한 시료에서는 Bi-O 결합의 세기가 Ar 플라즈마에 노출된 시료보다 증가 하였고, 금속 Bi가 나타나고 있지 않다. 이 결과는 Asami등의 연구 결과와 일치하며[7], 금속 Bi에 의하여 플라즈마에 노출된

그림 3. (a) 식각 전 (b) Ar 플라즈마 식각 후 (c) Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 식각 후 (d) Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 식각 후 700 °C에서 열처리 한 SBT 시료의 표면 SEM 사진.

Fig. 3. 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.

SBT 박막의 전기적 특성이 열화 되었고, O₂ 열처리 후 증가된 Bi-O 결합에 의하여 손상된 SBT 박막의 전기적 특성이 회복되었기 때문이라 판단된다.

그림 5는 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. 그림 5에서 2θ = 40° 에서 전형적인 Pt 결정상이 나타나고 있지 않으므로 XRD 측정은 단지 SBT 박막의 표면에서 실행되었다. 식각 전의 시료인 그림 5(a)의 XRD 패턴으로부터 SBT 박막이 다결정 상태임을 나타내고 있으며, SBT (105)와 (110) 결정상이 명확하게 보이고 있다. Ar 플라즈마와 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈

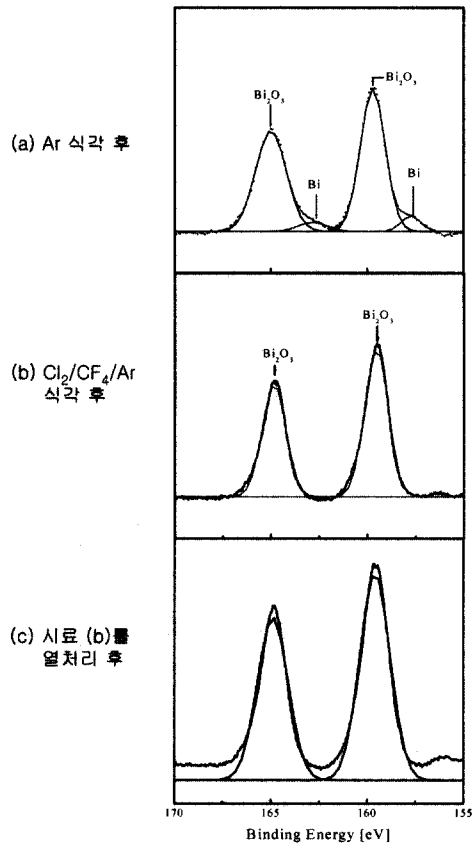


그림 4. SBT 박막의 XPS Bi 4f narrow scan 스펙트라.

Fig. 4. XPS narrow scan spectra of Bi 4f for SBT thin films.

마에 노출된 후 이 결정상의 세기가 감소하였고, O₂ 분위기에서 700 °C로 열처리 한 후 SBT (105)와 (110) 결정상이 회복됨을 알 수 있다. 그러나 전체적으로 결정상들의 변화가 거의 없으므로 그림 5의 XRD 패턴에서는 대전된 이온에 의한 표면 손상을 관찰 할 수 없었다.

그림 6은 Cl₂(20%)/CF₄(20%)/Ar(60%) 가스 플

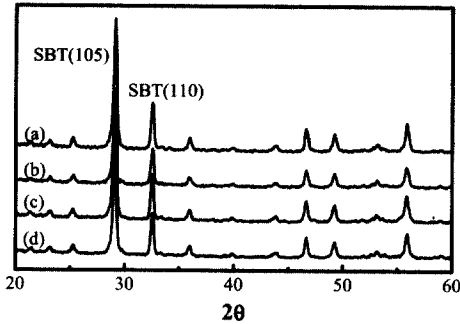


그림 5. 식각 전후의 시료와 식각 후 열처리한 SBT 시료에서 추출한 XRD 결과. (a) 식각 전 (b) Ar 플라즈마 (c) Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 (d) 700 °C에서 후열 처리.

Fig. 5. 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.

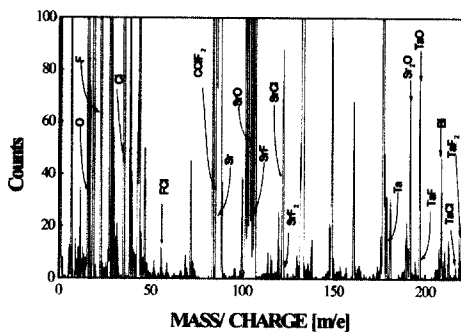


그림 6. Cl₂(20%)/CF₄(20%)/Ar(60%) 플라즈마로 식각 한 SBT 박막표면에서 추출한 SIMS를 이용한 질량 분석 결과.

Fig. 6. Mass analysis of SBT thin films etched in Cl₂(20%)/CF₄ (20%)/Ar(60%) plasma using SIMS.

라즈마로 식각 한 SBT 박막 표면에서 추출한 질량 분석 결과를 나타내고 있다. 그림 6에서 모두 Sr-F, Sr-Cl와 Ta-F, Ta-Cl과 같은 식각 부산물이 검출 되었다. 이는 Sr과 Ta이 fluorine 및 chlorine과 반응하고 플라즈마에 노출된 SBT 박막 표면에 잔류하고 있음을 검증하고 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 SBT 박막의 식각 특성과 식각 후 SBT 박막 표면의 변화를 연구하기 위하여, SBT 박막을 ICP 식각장비에서 Cl₂/CF₄/Ar 가스 플라즈마로 식각하였다. Cl₂(20%)/CF₄(20%)/Ar(60%) 가스 혼합비와 900 W의 RF source 전력에서 1300 Å/min의 최대 SBT의 식각 속도를 얻었다. RF source 전력이 증가하면 라디칼과 이온의 밀도가 증가하여 SBT의 식각 속도가 증가되었기 때문이다. Pt/SBT/Pt 커패시터의 P-E 히스테리시스 곡선 측정 결과, 잔류분극 값이 Ar 플라즈마에서 식각한 경우 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마에서 식각한 경우보다 작았으며, 열처리 후 잔류분극 값이 조금 회복되었다. SBT 박막의 표면의 morphology 관찰한 결과, Ar과 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 식각 후 SBT 결정경계가 불분명하게 나타났으며, SBT 결정립의 평탄화가 관찰되었다. XPS 분석 결과 Ar 플라즈마 식각 후 플라즈마에 노출된 SBT 박막의 표면에서 금속 Bi가 나타나고, Bi-O 결합이 감소하였다. 그러나 O₂ 분위기에 1시간동안 700 °C로 열처리 후 플라즈마에 노출된 SBT 박막의 표면에서 Bi-O 결합의 증가가 관찰 되었다. 또한 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마 식각 후 O₂ 분위기에서 열처리 하였을 경우 플라즈마에 노출된 SBT의 표면에서도 Bi-O 결합의 증가가 관찰되었다. 그러므로 플라즈마에 의하여 손상된 SBT 박막의 표면을 O₂ 열처리를 통하여 회복시킬 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2001학년도 중앙대학교 학술연구비 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] 강남수, "FRAM소자의 제조 기술 현황", 전자 전기재료논문지, 13권, 4호, p. 16, 2000.

- [2] 정병석, 신동석, 윤희성, 김병호, "MOD법에 의한 강유전성 $Sr_xBi_yTa_2O_{9-a}$ (SBT) 박막의 제조 및 후열처리 효과에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 11권, 3호, p. 2296, 1998.
- [3] 서정우, 이원재, 유병곤, 장의구, 김창일, "Ar/CHF₃ 플라즈마를 이용한 SBT 박막에 대한 식각 메카니즘 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 183, 2000.
- [4] D. P. Kim and C. I. Kim, "The etching characteristics of SrBi₂Ta₂O₉ thin film in CF₄/Ar plasma using magnetically enhanced inductively coupled plasma", Thin Solid Films, Vol. 385, p. 162, 2001.
- [5] 김동표, 김창일, 이원재, 유병곤, 김태형, 장의구, "Ar/Cl₂ 식각 후 SBT 박막의 표면에 관한 연구", 한국전자전기재료학회 2000추계학술대회논문집, p. 363, 2000.
- [6] W. J. Lee, C. H. Shin, C. R. Cho, J. S. Lyu, B. W. Kim, B. G. Yu, and K.I. Cho, "Etching behavior and damage recovery of SrBi₂Ta₂O₉ thin films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38 No. 12A, p. L1428, 1999.
- [7] K. Ashami, I. Koiwa, and T. Yamanobe, "Effects of ion etching and annealing in O₂ atmosphere following ion etching on properties and chemistry of Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O_{9+a} Thin Films ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38 No. 9B, p. 5423, 1999.
- [8] J. K. Jung and W. J. Lee, "Dry etching characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ films in CF₄ and Cl₂/CF₄ inductively coupled plasmas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40 No. 3A, p. 1408, 2001.
- [9] Brian Chapman, "Glow Discharge Process", Wiley inter science, New York, 1980.