

유도결합 플라즈마를 이용한 PST 박막의 식각 특성

Etch Characteristics of (Pb,Sr)TiO₃ Thin Films using Inductively Coupled Plasma

김관하, 김경태, 김동표, 김창일

(Gwan-Ha Kim, Kyoung-Tae Kim, Dong-Pyo Kim, and Chang-Il Kim)

Abstract

(Pb,Sr)TiO₃ (PST) thin films have attracted great interest as new dielectric materials of capacitors for Gbit dynamic random access memories. In this study, inductively coupled CF₄/Ar plasma was used to etch PST thin films. The maximum etch rate of PST thin films was 740 Å/min at a CF₄(20 %)/Ar(80 %) gas mixing ratio, an RF power of 800 W, a DC bias voltage of -200 V, a total gas flow of 20 sccm, and a chamber pressure of 15 mTorr. To clarify the etching mechanism, the residue on the surface of the etched PST thin films was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that Pb was mainly removed by physically assisted chemical etching. Sputter etching was effective in the etching of Sr than the chemical reaction of F with Sr, while Ti can almost removed by chemical reaction.

Key Words : PST, Etching, ICP, CF₄/Ar, XPS

1. 서론

정보통신 사회에서 수많은 수요를 충족시키기 위한 소자개발 중 저전력화와 정보 저장의 대용량화에 적합한 소자가 요구됨에 따라, DRAM (dynamic random access memory)용 커패시터의 유전물질로 사용되어오던 기존의 저유전을 실리콘계 산화물의 집적 한계에 따라 SrTiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr,Ta)O₃, (Ba,Sr)TiO₃ (BST) 등의 고유전 물질을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 BST 박막의 경우 안정성과 전기적 특성이 우수하고 상온에서 상유전성을 가지고 있어 Gbit DRAM 용 커패시터 유전체 재료로 사용하기에 기대를 모

고 있다[1,2]. 그러나 좋은 전기적 특성의 BST 박막을 제조하기 위해서는 높은 열처리 온도가 필요하지만, 높은 열처리 온도는 전극, barrier metal 및 contact plug의 특성 저하를 나타낸다[3].

이러한 한계를 극복하고자 최근 SrTiO₃와 PbTiO₃의 고용체인 (Pb,Sr)TiO₃ (PST) 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4,5]. 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 위에서 언급한 응용분야에서 불안정함을 보일 수 있다[6]. 그러나 S. Nomura와 S. Sawada의 연구에 따르면 PbTiO₃에 Sr의 첨가는 높은 유전상수($\epsilon_r=1377$)와 낮은 결정화 온도를 얻는다[7,8]. 따라서 PST 박막은 Gbit DRAM용 커패시터의 게이트 유전물질로 유망한 재료이다. 그러나 PST 박막을 Gbit DRAM 커패시터의 유전물질로 응용하기

중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221,
Fax: 02-812-9651,

Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr)

2002년 11월 13일 접수, 2003년 1월 13일 1차 심사완료,
2003년 2월 6일 최종 심사완료

위해서는 PST 박막의 패터닝이 필수적인데 현재 까지 PST 박막의 식각 특성이나 메커니즘 등이 보고 되지 않았다.

본 연구에서는 CF_4/Ar 플라즈마를 이용하여 PST 박막을 식각하였다. 또한 식각 변수인 가스 혼합비, RF power와 DC bias 변화에 따른 식각률을 α -step을 이용하여 측정하였다. 식각시 PST 박막 표면과 라디칼과의 화학적인 반응을 분석하고 식각 메커니즘을 규명하기 위하여 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였다. PST 박막 식각 후 식각 형상을 고찰하기 위하여 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하였다.

2. 실험

PST 박막의 제조는 출발원료로 Pb acetate, Sr acetate, titanium iso-propoxide를 사용하였다. Pb acetate, Sr acetate의 용매로는 acetic acid, titanium iso-propoxide의 용매로는 ethylen glychol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 제조된 용액을 스핀 코팅법을 이용하여 3000 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅 한 후, 박막 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위하여 핫 플레이트를 이용하여 350°C에서 수분간 건조하였으며, 이 과정을 수 회 반복하였다. 건조된 PST 박막은 450 ~ 650°C의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 최종적으로 200 nm 두께의 PST 박막을 제작하였다.

이와 같이 증착된 PST 박막은 유도결합 플라즈마 시스템을 이용하여 식각하였다. CF_4/Ar 플라즈마를 PST 박막의 식각에 사용하였으며, 각 공정 변수는 CF_4/Ar 가스 혼합비, RF power, DC bias voltage이었으며, 15 mTorr의 반응로 압력, 20 sccm의 총 가스유량과 23°C의 기판 온도로 고정시켰다. 식각속도는 Tencor사의 α -step 500을 이용하여 측정되었으며, PR 마스크를 사용하여 패턴을 형성한 후, 식각단면은 JEOL JSM-640 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 식각 전후의 PST 박막의 표면반응을 VG Scientific 사의 ESCALAB 250 XPS 장비를 이용하여 분석하였다. 이때 XPS 장비는 250 watts의 방사 에너지를 가지는 Al K α (1486.6 eV)를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

PST 박막을 ICP 식각 장비를 이용하여 식각하였다. 그림 1은 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스의 혼합비에 따른 PST 박막의 식각률과 식각 마스크 물질로 사용되는 SiO₂와 PR(photoresist)의 선택비를 나타낸 것이다. 이때 식각 공정 변수는 20 sccm의 총 가스 유량, 800 W의 RF power, -200 V의 DC bias voltage, 15 mTorr의 반응로 압력, 23°C의 기판 온도로 고정시켰다. Ar 가스를 80%까지 첨가함에 따라 SiO₂와 PR의 식각률은 감소하는 반면 PST 박막의 식각률은 높아졌다. CF_4 (20%)/Ar (80%)의 조건에서 PST 박막의 식각률은 740 Å/min으로 가장 높았다. 이는 PST 박막을 식각하는데 있어서 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 더욱 크게 작용하기 때문인 것으로 판단된다. CF_4 플라즈

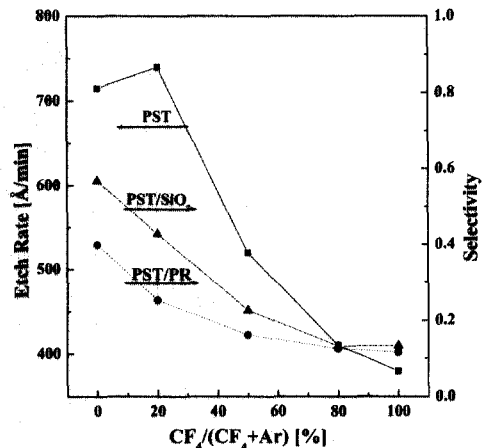


그림 1. CF_4/Ar gas의 혼합비에 따른 PST 박막의 식각률과 PR, SiO₂에 대한 선택비.

Fig. 1. The etch rate of PST thin films and the selectivity of PST to PR and SiO₂ as a function of the CF_4/Ar gas mixing ratio.

마에서 PST 박막의 식각 시 PbF_x, SrF_x, TiF_x 등의 식각 부산물이 예상된다. 그러나 PbF_x, SrF_x (녹는점 : PbF₂(818°C), PbF₄(600°C), SrF₂(1477°C), 끓는점 : PbF₂(1290°C), SrF₂(2460°C))의 낮은 휘발성으로 인해 식각 부산물을 탈착시키기 위하여 이온에 의한 물리적인 스퍼터링 효과가 필요하다 [8]. 그러나 SiO₂와 PR의 식각시 물리적인 스퍼터링 효과 보다는 화학적인 식각의 도움을 받는다.

그러므로 반응가스(F)가 증가함에 따라서 PST 박막과 SiO₂, PR에 대한 선택비는 감소한다. CF₄/(CF₄+Ar)가 20%인 조건에서 PST와 SiO₂의 선택비는 0.43이고 PST 박막과 PR의 선택비는 0.25이었다. 이 실험을 통해서 최적화 된 가스의 혼합비를 CF₄:Ar=2:8로 결정하였고, 다양한 식각 변수에 대한 PST 박막의 식각 특성 실험에서는 이와 같은 조건에 고정시켰다.

그림 2는 CF₄/(CF₄+Ar)가 20%인 조건에서 하부의 DC bias voltage는 -200 V, 반응로 압력은 15 mTorr로 고정하였고 RF power를 600 W부터 900 W까지 변화시키면서 PST 박막의 식각률과 PST 박막과 SiO₂, PR의 선택비를 나타낸 것이다. RF power가 증가함에 따라 PST 박막의 식각률은 460 Å/min에서 775 Å/min으로 증가함을 보인다. 이는 power가 증가함에 따라 PST 박막을 식각 할 수 있는 Ar 이온 및 F 라디칼의 농도가 증가하여

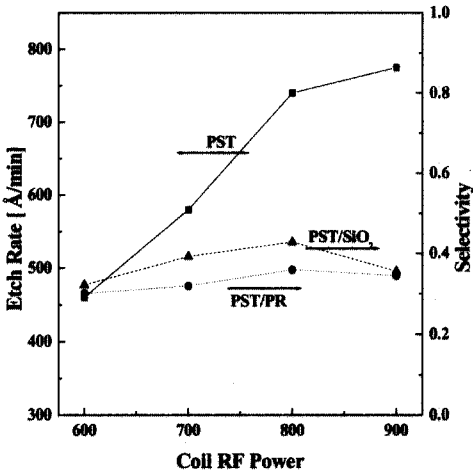


그림 2. RF power에 따른 PST박막의 식각률과 PR, SiO₂에 대한 선택비.

Fig. 2. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to PR and SiO₂ as a function of RF power.

위의 그림 2와 같은 결과가 나타난다고 생각되어진다. 반면에 RF power가 증감함에 따라 PST 박막과 SiO₂, PR의 선택비는 증가하다 감소하는 경향을 보이나 많은 변화가 없음을 나타낸다. PST 박막의 PR과의 식각 선택비가 0.4보다 작아 실제 공정에 이용하기에는 어려움이 따를 것 같다. 하지

만 resist 표면 처리에 의한 식각 내성이 향상된 PR을 사용한다면 이러한 한계를 극복할 수 있을 것이라고 사료된다.

그림 3은 DC bias voltage를 -100 V에서 -250 V로 변화시켰을 때 PST 박막의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이 때의 RF power는 800 W, 반응로 압력은 15 mTorr, 가스 혼합비는 CF₄:Ar=2:8로 고정하였다. DC bias voltage를 -100 V에서 -250 V로 변화시키에 따라 식각률은 420 Å/min에서 870 Å/min으로 증가하였다. DC bias 전압이 증가하면 Ar 이온들이 웨이퍼로 향하는 충돌에너지가 증가하게 되고, 물리적인 스퍼터링 효과를 더욱 크게 하여 식각률이 증가하는 결과를 보인다고 판단된다. 그러므로 이온 충격에 의한 스퍼터링 효과가 PST 박막의 식각시 식각 부산물을 제거하는데 더 중요한 요소임을 생각할 수 있다.

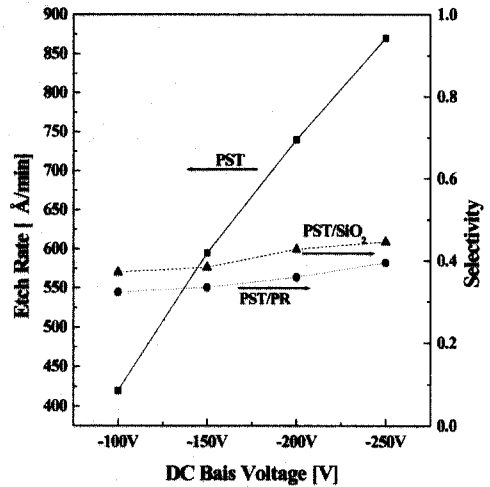


그림 3. DC bias 전압에 따른 PST 박막의 식각률과 PR, SiO₂에 대한 선택비.

Fig. 3. The etch rate of PST as well as the selectivity of PST to PR and SiO₂ as a function of DC bias voltage.

PST 박막의 Pb, Sr, Ti 물질들이 F 라디칼과 박막 표면에서 어떻게 반응하여 식각되는지를 연구하기 위하여 가스의 혼합비 변화에 따라 각각의 물질들에 대하여 XPS 분석을 통해서 각 원소에 대한 상대적 원소비를 고찰하였다. 또한, 각각의 물질들에 대하여 XPS narrow scan을 수행하였다.

그림 4는 CF₄/Ar 가스 혼합비를 변화 시켰을 때 Pb, Sr, Ti, O의 상대적인 원소비를 나타낸다. Pb, Sr의 경우 Ar만일 경우 가장 적은 퍼센트를 나타낸다. 이는 Pb와 Sr은 F에 의한 화학적인 식각 보다는 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 더 우세함을 나타낸다고 생각된다. 반면에 Ti는 CF₄ 가스를 많이 첨가 할수록 원소비가 줄어들고 있음을 알 수 있는데 이는 Ti를 식각하는데 더욱 효과적인 것은 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과보다는 F와의 화학적인 식각이 더욱 효과적임을 알 수 있다. CF₄/(CF₄+Ar)가 20%인 조건에서 PST 박막이 가장 높은 식각률이 나타나는 이유는 PST 박막의 조성 성분 각각의 원소들이 F와의 화학적인 결합을 하고 있지만, Pb, Sr과 F이 결합한 화합물들이 낮은 휘발성을 가지기 때문에 쉽게 제거되지 않고 이들 물질이 표면에 쌓이기 때문인 것으로 생각된다. 이를 탈착시키기 위해서는 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 중요한 역할을 한다고 생각할 수 있다. 따라서 PST 박막을 제거하기 위해서는 이온에 의한 스퍼터링이 중요하게 작용함을 알 수 있다

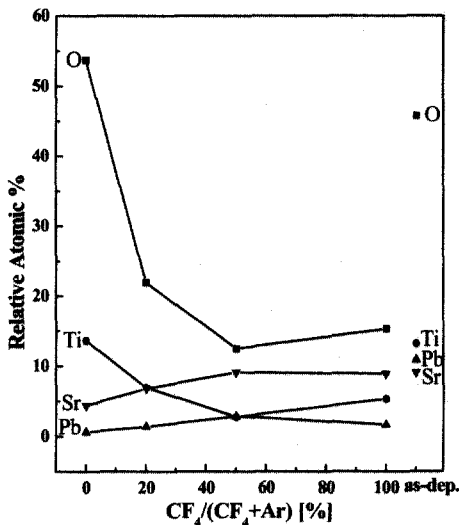


그림 4. CF₄/Ar 가스혼합비에 따라 식각된 PST 박막 표면의 상대적 원소비.

Fig. 4. The relative atomic percentage of the etched PST thin film as a function of CF₄/Ar gas mixing ratio.

그림 5는 Pb 4f의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여준다. 137.7 eV와 138.7 eV에서 각각 PbO와 PbF₂의 피크가 나타났다[9]. 스펙트럼 (4)와 (5)는 PbO와 PbF₂ 피크가 다른 스펙트럼 보다 더 높게 나타난다. 이는 PbF₂가 이온에 의한 스퍼터링 효과에 의해서 식각되기 때문이라고 생각된다. 이러한 사실들은 Pb가 F 라디칼과 반응을 하지만 낮은 휘발성으로 인해 이온에 의한 스퍼터링 효과에 의해서 식각된다고 생각된다.

그림 6은 Sr 3d의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있는데, 133.2 eV와 133.8 eV에서 Sr과 SrO 피크가 각각 나타났다. 스펙트럼 (3)~(5)에서 CF₄ 가스가 증가 할수록 134 eV의 SrF₂의 피크가 증가함을 볼 수 있다. 이는 CF₄의 가스비가 증가하며 PST 박막의 식각 과정에서 Sr과 F 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.

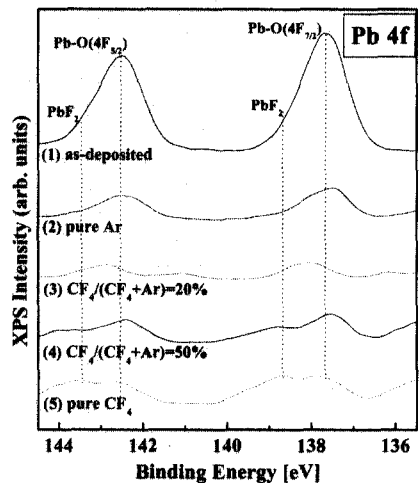


그림 5. CF₄/Ar 혼합비에 따라 식각된 PST 박막의 표면에서 Pb 피크의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5. Pb 4f XPS narrow scan spectra of PST surface etched with CF₄/Ar Gas mixing ratio.

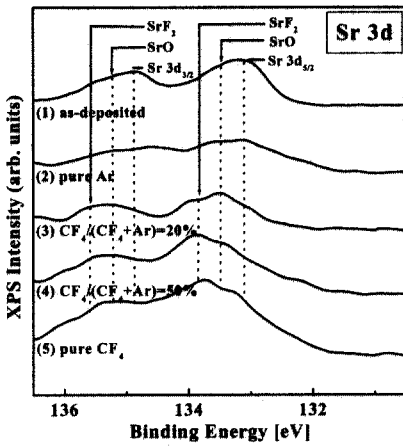


그림 6. CF₄/Ar 혼합비에 따라 식각된 PST 박막의 표면에서 Sr 피크의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 6. Sr 3d XPS narrow scan spectra of PST surface etched with CF₄/Ar Gas mixing ratio.

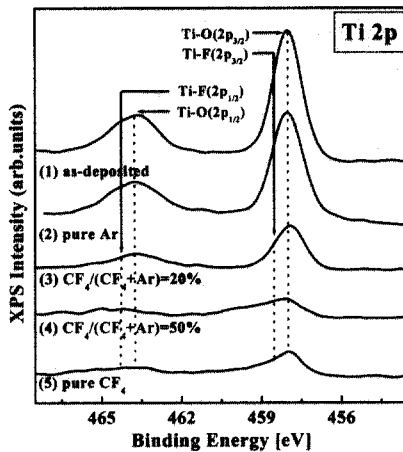


그림 7. CF₄/Ar 혼합비에 따라 식각된 PST 박막의 표면에서 Ti 피크의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 7. (c) Ti 2p XPS narrow scan spectra of PST surface etched with CF₄/Ar Gas mixing ratio.

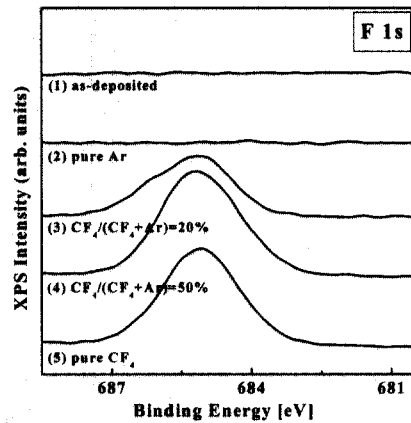


그림 8. CF₄/Ar 혼합비에 따라 식각된 PST 박막의 표면에서 F 피크의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 8. (d) F 1s XPS narrow scan spectra of PST surface etched with CF₄/Ar Gas mixing ratio.

그림 7은 Ti 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸다. 50%의 CF₄ 가스 혼합비에서 피크가 가장 작음을 볼 수 있다. 스펙트럼 (2) ~ (5)를 비교하면, 스펙트럼 (4)에서 Ti 2p 피크가 최소로 나타나고 있으며, 스펙트럼 (5)에서 다시 피크가 커짐을 알 수 있다. 이는 Ti가 F와 화학적으로 반응을 하여 식각됨을 알 수 있고 뿐만 아니라 물리적인 식각이 더해질 때 식각률이 증가하는 것으로 판단된다.

그림 8은 F 1s의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타내는데 스펙트럼 (3) ~ (5)의 피크는 PbF₂, SrF₂ 및 TiF₂의 중첩된 피크라 생각된다. 이는 PST 박막의 모든 물질이 F 라디칼과 반응을 하여 화학적인 부산물에 의해 식각이 진행된다고 생각된다.

그림 9는 CF₄ (20%)/Ar (80%)로 식각된 PST 박막의 SEM 단면 사진이다. 80° 이상의 식각 프로파일을 보이고 있으며 측면에 잔류물은 보이지 않는 양호한 프로파일을 얻을 수 있었다. 하지만 더욱 양호한 프로파일을 얻기 위해서는 SiO₂ 또는 Si₃N₄ 등의 물질로 마스크를 대체할 수도 있으며 CF₄ 가스 비율을 높여주어 식각 단면을 개선할 수 있다. CF₄ 가스의 비율이 높아지면 PbF_x, SrF_x 등

의 비휘발성 반응 생성물이 측벽과 하부면에 생성되지만 하부면의 반응 생성물은 Ar 이온에 의해 제거되고 측벽의 반응 생성물은 식각의 진행을 방지하여 프로파일을 개선시키는 것으로 사료된다 [10].



그림 9. CF₄(20%)/Ar(80%)로 식각된 PST 박막의 SEM 단면사진.

Fig. 9. The SEM image of PST thin films etched with CF₄(20%)/Ar(80%) gas mixing ratio.

4. 결론

본 연구에서, PST 박막은 유도결합 플라즈마 시스템을 이용하여 식각을 하였다. PST 박막의 식각에는 CF₄/Ar 플라즈마를 사용하였다. Ar 플라즈마에 CF₄ (20%)를 첨가하였을 때 PST 박막의 최고 식각률인 740 Å/min을 얻었으며, 이 때 PR과 SiO₂에 대한 선택비는 각각 0.25과 0.43이었다. XPS 결과로부터 Pb와 Sr은 F 라디칼과 반응을 하며 Pb-O, Sr-O 결합을 깨뜨리고 식각 부산물을 제거하는 데는 이온에 의한 스퍼터링이 필요하다고 생각된다. Ti는 F 라디칼과 반응함과 동시에 Ar 이온의 스퍼터링으로 식각 된다고 판단된다.

참고 문헌

[1] B. Nagaraj, T. Swahney, S. Perusse, S. Aggarwal, V. S. Kaushik, S. Zafar, and R. E. Jones, "(Ba,Sr)TiO₃ thin films with conducting perovskite electrodes for dynamic random access memory

applications", Appl. phys. lett., Vol. 74, p. 3194, 1999.

- [2] 류정선, 강성준, 윤영섭, "ULSI DRAM의 capacitor 절연막용 BST(barium strontium titanate)박막의 제작과 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 9권, 4호, p. 336, 1996.
- [3] A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri, and S. R. Summerfelt, "High-permittivity perovskite thin films for dynamic random access memories", Mat. Res. Bull., Vol. 21, p. 46, 1996.
- [4] H. J. Chung and S. I. Woo, "Electrical characteristics of (Pb,Sr)TiO₃ thin films for ultra-large-scale-integrated dynamic random access memory capacitors prepared by liquid-source misted chemical deposition", J. Vac. Sci. Technol., Vol. B19(1), p. 275, 2001.
- [5] 김성일, 유영각, 임무열, 구경완, "Sol - Gel 법에 의한 PbZrO₃ - PbTiO₃ - Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 박막의 물리적 특성", 전기전자재료학회지, 9권, 10호, p. 991, 1996
- [6] S. B. Majumder, M. Jain, R. Guo, A. S. Bhalla, and R. S. Katiyar, "Synthesis and characterization of lead strontium titanate thin films by sol-gel technique", Materials Letters, Vol. 56, p. 692, 2002.
- [7] H. J. Chung, S. J. Chung, J. H. Kim, and S. I. Woo, "The effect of post-annealing on the electrical properties of (Pb,Sr)TiO₃ thin films prepared by liquid source misted chemical deposition for ultra large-scale integration (ULSI) dynamic random access memory (DRAM) capacitor", Thin Solid Film, Vol. 394, p. 213, 2001.
- [8] D. H. Kang, J. H. Kim, J. H. Park, and K. H. Yoon, "Characteristics of (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin film prepared by a chemical solution processing", Mat. Res. Bull., Vol. 36, p. 265, 2001.
- [9] J. Chastain, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, p. 18, 1992.
- [10] 박재화, 김경태, 김창일, 장의구, 이철인, "강유전체 YMnO₃ 박막 식각에 대한 CF₄ 첨가효과", 전기전자재료학회지, 15권, 4호, p.314, 2002.