

## Ar/CF<sub>4</sub> 유도결합 플라즈마에서 식각된 (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> 박막의 손상 감소

### Study on Damage Reduction of (Ba<sub>0.6</sub>,Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> Thin Films in Ar/CF<sub>4</sub> Plasma

강필승, 김경태, 김동표, 김창일\*

(Pil-Seung Kang, Kyoung-Tae Kim, Dong-Pyo Kim, and Chang-Il Kim)

#### Abstract

The barium strontium titanate ((Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>:BST) thin films were etched in an inductively coupled plasma (ICP) as a function of CF<sub>4</sub>/Ar gas mixing ratio. Under CF<sub>4</sub>(20%)/Ar(80%), the maximum etch rate of the BST films was 400 Å/min. Etching products were redeposited on the surface of BST and then the nature of crystallinity were varied. Therefore, we investigated the etched surface of BST by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The plasma damages were evaluated in terms of leakage current density by Agilent 4145C and dielectric constant by HP 4192 impedance analyzer. After the BST thin films exposed in the plasma, the leakage current density and roughness increases. After annealing at 600 °C for 10 min in O<sub>2</sub> ambient, the leakage current density, roughness and nonvolatile etch byproducts reduced. From this results, the plasma induced damages were recovered by annealing process owing to the relaxation of lattice mismatches by Ar ions and the desorption of metal fluorides in high temperature.

**Key Words** : BST, Sol-Gel, ICP, XPS, AFM

#### 1. 서론

Barium strontium titanate ((Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>:BST) 박막은 기가 비트(giga bit)급 DRAMs (dynamic random access memories) 메모리 셀을 구성하는 전하 축적 커패시터 (charge storage capacitor)의 새로운 유전체 물질로서 많은 주목을 받고 있다. BST 박막은 높은 유전율과 우수한 절연특성, 온도에 대하여 상대적으로 작은 전기적 특성의 변화를 가지고 있다. 또한 고유전율의 박막에서 나타나는 유전손실 (dielectric loss) 현상이 다른 고유전율의

물질보다 상대적으로 낮은 값을 가지고 있다[1]. 이러한 BST 박막은 박막 형성에 대한 많은 연구가 진행되어 소자에 적용이 가능할 정도로 안정된 BST 박막을 형성하는 단계에 이르렀다. 그러나 BST 박막을 DRAM에 적용하기 위해서는 BST 박막의 패터닝 공정이 필수적인데 이에 대한 연구가 미진한 실정이며, 식각공정 중 플라즈마에 노출되면 물리적, 화학적 손상에 기인한 박막의 변화를 초래한다[2].

본 논문에서는 졸겔법으로 성장된 BST 박막의 식각을 Ar/CF<sub>4</sub> 유도 결합 플라즈마를 이용하여 수행하였다[3-4]. 플라즈마에 노출되기 전후의 전기적 특성의 변화 및 박막 표면 손상의 영향을 관찰하였다. 식각 후 BST 박막의 표면에서 화학적인 반응을 고찰하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였고, 표면의 손상을 관찰하기 위해 AFM을 이용하였다.

\* : 중앙대학교 전기전자공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221)  
FAX: 02-812-9651,

Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr  
2002년 10월 28일 접수, 2003년 2월 7일 1차 심사완료,  
2003년 3월 10일 최종 심사완료

## 2. 실험

본 실험에서 BST 박막을 증착하기 위한 기판으로 0.85-1.15  $\Omega\text{cm}$ 의 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. BST막은 Pt/Ti/Si 구조위에 sol-gel 방법으로 증착하였고, 최종 BST 박막의 두께는 2500 Å 이었다.

준비된 BST 박막을 ICP 식각장치를 이용하여 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비를 변화시키면서 식각하였다. 이때 RF 전력은 600 W, DC 바이어스 전압을 -200 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판온도는 30 °C로 고정하였다. 식각속도는 Tencor사의  $\alpha$ -step 500을 이용하여 측정하였으며, 식각 전후의 BST 박막의 표면반응을 고찰하기 위하여 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS 장비를 이용하여 분석하였다. 이때 XPS 장비는 250 watts의 Al K $\alpha$ (1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

식각 전후의 물리적인 변화를 조사하기 위하여 XRD와 AFM을 사용하였다. 전압-전류 특성은 agilent 4145C를 이용하여 측정하였고, 전압-유전상수 특성은 HP 4192 impedance analyzer를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 CF<sub>4</sub>/CF<sub>4</sub>+Ar 가스의 혼합비에 따른 BST 박막의 식각 속도와 ion current density를 나타낸 것이다. 이때 코일의 RF 전력은 700W, DC 바이어스 전압은 -250 V, 반응로의 압력은 15 mTorr로 고정시켰다.

그림 1에서 CF<sub>4</sub>/Ar 가스 혼합비가 20%까지 증가함에 따라 BST 박막의 식각률도 증가하였다. Ar 80%와 CF<sub>4</sub> 20%의 조건에서 BST의 식각속도는 440 Å/min으로 가장 높았다. 이 결과는 BST를 식각하는데 있어서 Ar에 의한 스퍼터링과 F에 의한 화학적인 식각에 의해서 보다 효과적으로 식각할 수 있음을 알 수 있다. Langmuir probe를 이용하여 ion current density를 측정된 결과, CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 감소되고 있다. 이는 Ar에 의한 BST 박막의 물리적 손상을 감소시키는 역할을 한다.

그림 2는 가스 혼합비 변화에 따라 식각된 BST 박막의 누설전류 특성을 나타낸 것이다. As-dep. 시료는 a, 가스변화에 따라 식각된 시료는 b (Ar only), c (Ar(80%)CF<sub>4</sub>(20%)), d (CF<sub>4</sub> only)이고, 이를 각각 열처리한 경우의 시료는 e-g를 나타내었다. Ar만을 이용하여 식각된 경우에 BST 박막의 누설전류는 CF<sub>4</sub> 첨가에 따라 측정된 값보다 증가되었다.

이는 Ar을 이용한 물리적인 식각이 CF<sub>4</sub>를 이용한 화학적 식각보다 시료에 큰 손상을 줄 수 있음

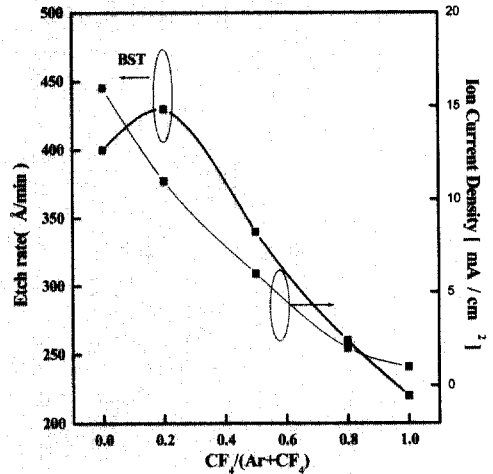


그림 1. 가스 혼합비에 따라 식각된 BST박막의 식각 속도 및 ion current density.

Fig. 1. Etch rate of BST and ion current density as a function of CF<sub>4</sub>/Ar gas mixing ratios (coil RF power: 600 W, DC-bias voltage: -200 V, chamber pressure: 15 mTorr).

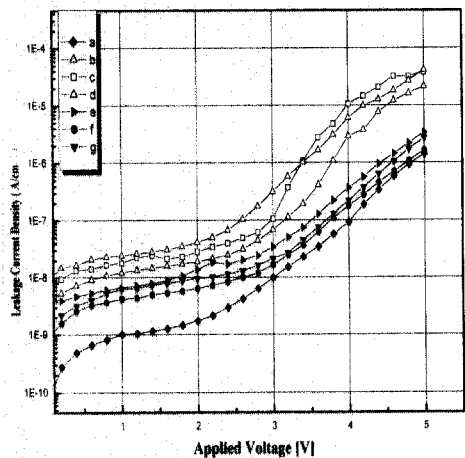


그림 2. 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막과 열처리후의 전압-전류 특성 곡선.

Fig. 2. I-V curve of the etched BST as a function of gas mixing ratios and post annealing (coil RF power: 600 W, DC-bias voltage: -200 V, chamber pressure: 15 mTorr).

을 나타낸다. 그러나 600°C에서 O<sub>2</sub>로 열처리함에 따라 전체적인 누설전류 특성이 향상되었다. 그 중에서도 Ar(80%)CF<sub>4</sub>(20%)의 비율로 식각한 시료 f의 경우 가장 회복이 많이 되었다.

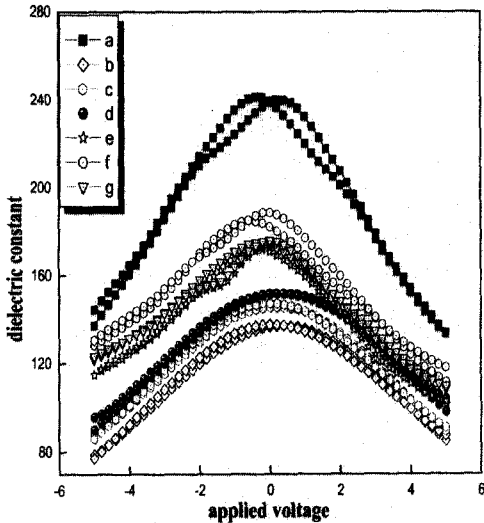


그림 3. 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막의 전압-유전상수 특성.

Fig. 3. The dielectric constant of the etched BST thin film as a function of gas mixing ratios and the post annealing. (coil RF power: 600 W, DC-bias voltage: -200 V, chamber pressure: 15 mTorr).

그림 3은 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막의 유전상수 특성을 나타낸 것이다. Ar 만을 이용하여 식각한 시료의 BST 박막의 유전상수는 CF<sub>4</sub> 첨가에 따라 식각한 시료의 유전상수보다 증가되었다. 이는 Ar을 이용한 물리적인 식각이 CF<sub>4</sub>를 이용한 화학적 식각보다 큰 손상을 제공한다는 것을 나타낸다. 그러나 600°C에서 O<sub>2</sub>로 열처리함에 따라 전체적인 유전상수 특성이 향상되었다. 그 중에서도 Ar(80%)CF<sub>4</sub>(20%)의 비율로 식각한 시료의 경우 가장 회복이 많이 되었다. 이러한 결과는 그림2의 경우와 마찬가지로 열처리 후에 플라즈마 손상이 가장 적게 나타내었다.

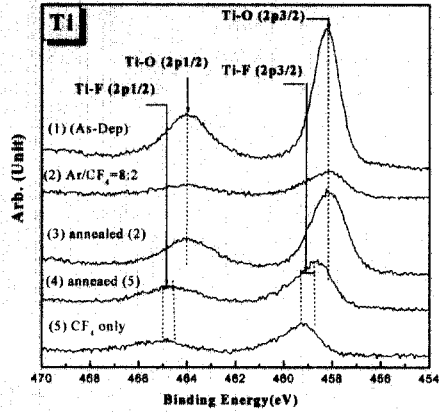
식각된 BST 박막의 표면에서 F와 Ba, Sr, Ti의 화학적 결합을 분석하기 위하여 Ar/CF<sub>4</sub>의 가스 혼합비에 따라 XPS narrow scan 분석을 수행하였다.

그림 4는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비에 따라 식각된 BST 박막표면의 Ba 3d XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4에서 스펙트럼 (1)의 Ba 3d 피크는 Ba-O와 Ba-F의 피크로 분리되어 나타난다. As-dep. 시료에서 Ba 3d의 결합 에너지는 Ba-O(3d<sub>5/2</sub>)와 Ba-O(3d<sub>3/2</sub>)에서 각각 779.4 eV와 794 eV로 나타났다. 그러나 결합에너지 781 eV에서는 독특한 피크가 발생하였다. 이는 졸겔법으로 BST를 제작하고 O<sub>2</sub> 열처리하는 과정에서 BST 표면에 생기는 오염원에 의한 것이라 사료된다. Sr과 Ti의 경우 이러한 반응이 일어나지 않지만 Ba의 원소 특성상 C, O등의 원소와 반응하여 형성되는 것으로 판단된다[5]. 이러한 오염원들은 박막의 표면에 존재하기 때문에 식각 시 플라즈마의 스퍼터링 작용과 화학적 반응으로 제거된다. 그림 4(a)에 (2)-(3)은 각각 CF<sub>4</sub>를 20% 첨가하였을 때와 열처리 후의 결합에너지 상태를 나타낸 것이다. Ba-F의 결합이 발생하는지 자세히 구별하기는 어렵지만 열처리 후에는 Ba 피크는 As-dep. 시료의 Ba-O 피크로 회복되는 특성을 보인다. 그림 4(a)에 (4)-(5)는 CF<sub>4</sub> 만으로 식각하고 열처리 한 후의 결합에너지 특성을 나타낸 것이다. 열처리를 한 후에도 BaFx의 결합 피크가 나타나는 것으로부터 Ba-F 결합이 열처리 후에도 박막의 표면에서 제거되지 않고 표면에 존재하여 화학적인 오염으로부터 완전히 회복되지 않는 특성을 나타낸다.

그림 4(b)는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비에 변화에 따라 식각된 BST 박막과 열처리 후의 표면의 Sr 3d의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4에서 보인 바와 같이 Sr 3d 피크에서 Sr-O(3d<sub>3/2</sub>)와 Sr-O(3d<sub>5/2</sub>)의 결합에너지는 각각 136.9 eV과 135.03 eV에서 나타내었다. 그림 4(b)에 (2)-(3)은 각각 CF<sub>4</sub>를 20% 첨가하여 식각한 시료와 열처리한 후의 시료 표면의 결합에너지 상태를 나타낸다. CF<sub>4</sub>를 20% 첨가하여 식각한 시료의 경우, F 라디칼과 Sr의 화학적 결합으로 표면에 Sr-F 피크가 존재함을 나타내고 열처리 후에 Sr-F는 감소하고 O와의 결합으로 인한 Sr-O 피크가 증대되었다. 그림 4(b)에 (4)-(5)는 CF<sub>4</sub> 만으로 식각하고 열처리 한 후의 결합에너지 특성을 나타낸 것이다. 이 피크 전체의 세기가 As-dep. 시료의 피크보다 커지며 Sr-F의 결합이 분명하게 나타내었다. 이는 CF<sub>4</sub> 가스 중에 F 라디칼에 의해 BST 표면에서 반응이 SrF를 형성하였음을 알 수 있다. 그러나 열처리 후에도 그림4(a)와

같이 화학적 오염으로부터 완전히 회복되지 않는 결과를 나타내었다.

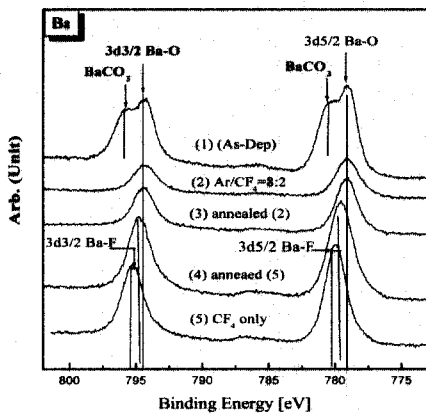
그림 4(c)는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비에 변화에 따라 식각된 BST 박막과 열처리 후의 표면의 Ti 2p XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4에서 보인 바와 같이, Ti 2p 피크에서 TiO(2p<sub>3/2</sub>)와 TiO(2p<sub>1/2</sub>) 결합 에너지는 각각 458 eV 과 464 eV에서 나타내었다. CF<sub>4</sub>를 20% 첨가하여 식각한 시료의 Ti 2p 피크는 상당히 감소하였다. 이는 Ti의 식각은 Ti와 F 라디칼의 화학적인 반응으로 휘발성이 큰 TiF<sub>4</sub> 결합을 형성하여 용이하게 제거되는 것으로 판단된다[8]. 열처리 후에는 O와의 결합으로 TiO의 증가로 회복되는 특성을 나타내었다. CF<sub>4</sub>만을 이용하여 식각한 경우, Ti 표면에 F 라디칼과 결합한 TiF<sub>x</sub>의 결합에너지가 464.6 eV에서 나타났다.



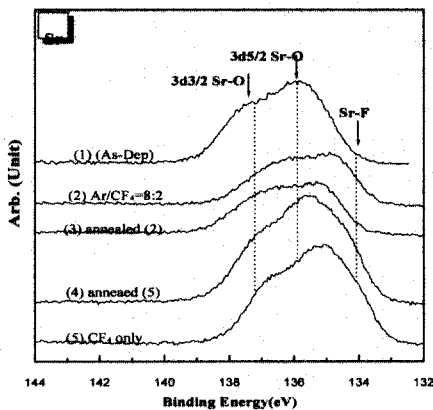
(c)

그림 4. CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따라식각된 BST박막과 열처리 후의 표면의 Ba 3d (b) Sr 3d, (c) Ti 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. (a) Ba 3d, (b) Sr 3d, (c) Ti 2p XPS narrow scan spectra of BST surface etched under CF<sub>4</sub>/Ar gas mixing ratio (coil RF power: 600 W, DC-bias voltage: -200 V, chamber pressure: 15 mTorr).



(a)



(b)

이는 TiF<sub>3</sub>와 같은 비휘발성인 결합형태가 우세하여지고 표면에 잔류하여 형성된 것이라 판단된다. 또한 열처리 후에는 이전의 Ti 결합상태로 회복되지 않았다. 이는 화학적인 BST 표면의 오염은 회복 되지 않았음을 나타낸다.

그림 5는 여러 조건에서의 표면 morphology를 AFM 사진을 이용하여 나타낸 것이다. 조건에 따른 morphology의 변화는 root-mean-square(RMS) 값으로 나타내었다. 식각을 할수록 RMS 값은 증가하게 되는데 CF<sub>4</sub> 첨가에 따라 더욱 증가하게 된다. 이는 CF<sub>4</sub> 가스가 표면 박막에 재증착하여 niddle 형태로 나타남으로써 RMS 값은 증가하게 되는 것이다. 그림 5의 시료 e-f는 산소 분위기에서 열처리한 시료로서 전체적으로 RMS 값이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 더욱이 시료 f의 경우는 초기 As-dep. 시료와 가장 유사한 값의 RMS 값을 나타내었다. 이는 BST 박막이 열처리하여 회복되는 특성은 RMS 값과도 관련이 있다고 판단된다.

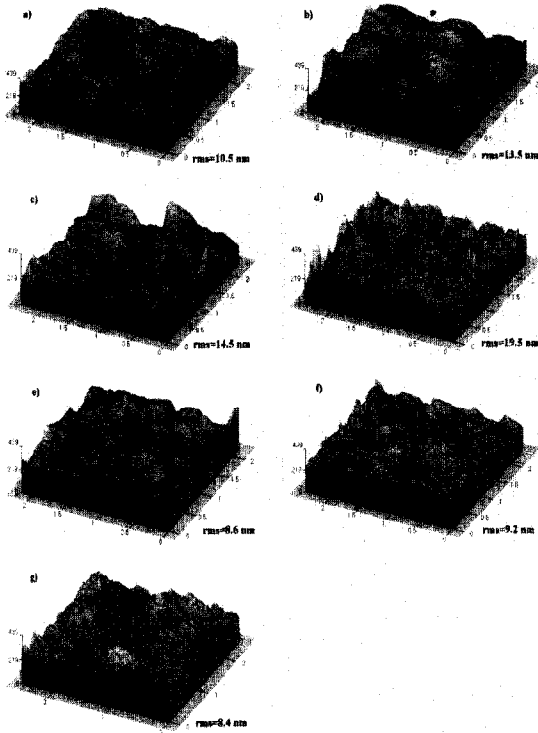


그림 5. (a)As-dep. (b)Ar/CF<sub>4</sub>=100/0, (c)Ar/CF<sub>4</sub>=80/20, (d)Ar/CF<sub>4</sub>=0/100, (e) (b) 시료 열처리, (f) (c) 시료 열처리, (g) (d) 시료 열처리. 각각의 공정조건에 따른 AFM Images.

Fig. 5. AFM images for the etched BST film under CF<sub>4</sub>/Ar gas mixing ratios. (a) As-dep., (b) Ar/CF<sub>4</sub> = 100/0, (c) Ar/CF<sub>4</sub>= 80/20, (d) Ar/CF<sub>4</sub> = 0/100, (e) sample (b) post annealed, (f) sample (c) post annealed, (g) sample (d) post annealed. (coil RF power: 600 W, DC-bias voltage: -200 V, chamber pressure: 15 mTorr).

#### 4. 결론

졸겔법을 이용하여 성장된 (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> 박막을 ICP 식각 시스템에서 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 플라즈마를 이용하여 식각하였다. BST 박막의 식각조건은 700 W의 RF 전력, -250 V의 DC 바이어스 전압, 내부압력은 15 mTorr에서 고정하고 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar)

가스 혼합비에 따라 식각하였다. Ar 만을 이용하여 식각 하였을 경우 CF<sub>4</sub>를 첨가하여 식각한 경우, BST 박막에 보다 큰 손상을 주었다. 이를 열처리하여 전체적인 회복특성을 관찰한 결과 Ar(80%)CF<sub>4</sub>(20%) 에서 가장 적은 손상을 나타내었다. XPS 분석 결과 BST 박막의 표면에 Ba-F<sub>x</sub>, Sr-F<sub>x</sub>, Ti-F<sub>x</sub>결합을 보이는 잔류물 오염을 확인하였으며, 열처리 후에는 화학적인 오염원인 F 성분이 Ar(80%)CF<sub>4</sub>(20%)조건에서 비교적 많이 제거되는 것을 관찰하였다. 표면의 변화를 AFM으로 조사한 결과 CF<sub>4</sub> 가스가 첨가됨에 따라 BST 박막의 재증착에 의해 RMS 값의 증가를 보였고, 열처리함에 따라 RMS 값이 감소하였고, Ar(80%)CF<sub>4</sub>(20%) 조건에서 열처리한 RMS 값이 As-dep. 시료의 값과 가장 비슷하였다. 본 논문에서 BST 박막의 식각시의 손상은 소량의 CF<sub>4</sub> 가스의 첨가와 식각후 O<sub>2</sub> 열처리로 줄일 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] 류정선, 강성준, 윤영섭, "ULSI DRAM의 capacitor 절연막용 BST(barium strontium titanate)박막의 제작과 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 9권, 4호, p. 336, 1996.
- [2] H. S. Kim, W. J. Lee, and G. Y. Yeom, "Etch-induced physical damage and contamination during highly selectivity oxide etching using CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> helicon wave plasma", J. Electrochem. Soc., Vol. 146, No. 4, p. 1517, 1999.
- [3] 안태현, 김창일, 장의구, "고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 188, 2000.
- [4] 유석번, 김남훈, 김창일, 장의구, "도핑되지 않은 비정질 실리콘의 고밀도 Cl<sub>2</sub>/HBr 플라즈마에 의한 식각 시 나칭 효과", 전기전자재료학회논문지, 13권, 8호, p. 651, 2000.
- [5] Y. Fujisaki, Y. Shimamoto, and Y. Matsui, "Anlysis of decomposed layer appearing on the surface of barium strontium titanate", Jpn. J. Appl. phys., Vol. 38, p. L52, 1999.
- [6] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by J. Chastain (Perkin Elmer), p. 72, 1992.