

CF₄/Ar 플라즈마를 이용한 SBT 박막 식각에 관한 연구

김동표, 서정우, 김승범, 김태형*, 장의구, 김창일
 중앙대학교 전기공학과, 여주대학 전기과

Study of characteristics of SBT etching using CF₄/Ar plasma

Dong-Pyo Kim, Jung-Woo Seo, Seung-Bum Kim, Tae-Hyung Kim*, Eui-Goo Chang, Chang-Il Kim
 Dept. of Electrical Engineering, Chung-Ang Univ, Dept. of Electrical, Yeojoo institute of Technology

Abstract - Recently, SrBi₂Ta₂O₉(SBT) and Pb(ZrTi)O₃(PZT) were much attracted as materials of capacitor for ferroelectric random access memory(FRAM) showing higher read/write speed, lower power consumption and nonvolatility. Bi-layered SBT thin film has appeared as the most prominent fatigue free and low operation voltage for use in nonvolatile memory. To highly integrate FRAM, SBT thin film should be etched. A lot of papers on SBT thin film and its characteristics have been studied. However, there are few reports about SBT thin film due to difficulty of etching. In order to investigate properties of etching of SBT thin film, SBT thin film was etched in CF₄/Ar gas plasma using magnetically enhanced inductively coupled plasma (MEICP) system. When CF₄/(CF₄+Ar) is 0.1, etch rate of SBT thin film was 3300 Å/min, and etch rate of Pt was 2495 Å/min. Selectivities of SBT to Pt, SiO₂ and photoresist(PR) were 1.35, 0.6 and 0.89, respectively. With increasing CF₄ gas, etch rate of SBT thin film and Pt decreased.

1. 서 론

최근 강유전체를 이용한 비휘발성 기억소자(non-volatile ferroelectric random access memory)에 대한 집적화 연구가 활발하게 진행되고 있다. 비휘발성 강유전체 메모리는 스위칭 속도가 빠르고, 전원 없이도 정보를 저장 할 수 있다. 또한, 강유전체 박막의 성장과 전극 및 passivation 층의 제작이 현재의 실리콘 공정을 이용할 수 있는 장점이 있다. 비휘발성 강유전체 기억소자는 전자회폐와 비접촉식 지하철 카드, 전자 주민 카드와 같은 IC 카드와 하드디스크와 디지털 카메라의 메모리 카드 등의 미디어 저장 장치 등 다양한 분야에 응용될 수 있다. FRAM에 응용이 가능한 후보 물질로는 SBT와 PZT 등의 강유전체 물질이 개발되었다. 이들 강유전체 물질 중 PZT는 우수한 강유전체 특성과 높은 큐리 온도를 가지고 있으나, 유전체의 피로현상(fatigue), 분극 특성의 변화(imprint) 및 누설 전류가 큰 단점이 있다. 이에 반하여 SBT박막은 fatigue free하며, 저전압(1V)에서 동작하기 때문에 관심이 집중되고 있다. 이러한 우수한 특성을 가진 강유전체 물질을 FRAM에 응용하기 위하여서는 강유전체의 패턴닝에 관한 연구가 필수적으로 수행되어야 하나, 이에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 SBT 박막의 식각 메커니즘을 연구하기 위하여 CF₄/Ar 가스로 MEICP 식각 장비를

이용하여 SBT 박막을 식각하였다. SBT 박막의 식각은 CF₄/Ar 가스의 혼합비, rf power, dc bias 전압과 반응로의 압력을 변화하면서 수행하였다. 이때 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 Pt, PR 및 SiO₂의 식각 선택비를 측정하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 비저항 0.85~1.15Ω·cm의 (100) p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 6000Å의 SiO₂층을 성장하였다. 전극과 SiO₂층의 접착력을 강화하기 위하여 1000Å의 Ti층이 증착 되었다. 그 위에 1000Å의 Pt가 스퍼터링 방법으로 증착 된 뒤, 2000Å의 SBT 박막은 MOD방법으로 성장하였다. SBT의 박막은 전구체로 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 spin-coating 된 후, hot plate 위에서 400°C에서 10분 동안 pre-baking 하였다. Pre-baking 된 SBT 박막은 O₂ 분위기 아래에서 10분 동안 800°C에서 열처리하였다. 이와 같이 준비된 시료는 SBT/Pt/Ti/SiO₂/Si 구조이다. SBT 박막의 식각 특성을 연구하기 위하여, SBT 박막은 CF₄/Ar 가스 플라즈마로 MEICP 식각 장비를 이용하여 식각되었다. SBT 박막 식각은 CF₄/Ar의 가스 혼합비, rf power, dc bias 전압, 반응로의 압력 같은 식각 공정 조건을 변화하면서 수행하였다. 각각의 식각 조건에 대한 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 Pt, SiO₂와 PR에 대한 선택비를 측정하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

CF₄/Ar 가스 플라즈마를 이용한 SBT 박막의 식각 특성을 알아보기 위하여, MEICP 식각 장비로 다양한 식각 변수에 대하여 SBT 박막이 식각되었다.

그림 1은 CF₄/(CF₄+Ar)의 가스 혼합비를 변화하면서 SBT 박막 및 하부 전극으로 사용 될 Pt의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 Pt, SiO₂, PR의 식각 선택비를 나타내고 있다. 이 때 식각 공정 조건은 600 W의 rf power, 300 V의 dc-bias 전압, 10 mTorr의 반응로의 압력으로 고정하였다. 그림1에서 보이는 것과 같이 CF₄의 가스 양이 증가함에 따라 SBT의 식각 속도는 감소하였다. SBT 박막을 식각하는데 있어서 F에 의한 화학적 식각 보다는 Ar 이온에 의한 스퍼터링이 보다 효율적이기 때문이라 생각되어 진다. SBT 박막에 대한 Pt, SiO₂, PR의 식각 선택비를 살펴보면, CF₄의 농도가 증가하면서, SBT 박막에 대한 Pt의 식각 선택비는

증가하였다. SBT 박막의 식각 속도의 감소가 Pt의 식각 속도의 감소보다 크기 때문이다. 이 결과는 SBT 박막은 Ar 이온의 스퍼터링효과와 F 라디칼의 화학적 식각의 도움을 받으나, Pt의 식각은 Ar에 의한 스퍼터링효과가 더욱 강하게 작용하기 때문이다. 반면에 SBT에 대한 SiO₂와 PR의 식각 선택비는 모두 감소하였다. 이는 앞서서도 논의한 것과 같이 SBT 박막은 스퍼터링에 의하여 보다 효율적으로 식각 되나, SiO₂와 PR은 화학적 식각이 더욱 강하게 작용하기 때문이라 생각 할 수 있다. CF₄/(Ar+CF₄)=0.1인 경우에, SBT의 식각 속도는 3300Å/min이고, Pt의 식각 속도는 2450 Å/min이었다. 그리고, SBT 박막에 대한 Pt의 식각 선택비는 1.35이었으며, PR의 식각 선택비는 0.89이었고, SiO₂의 선택비는 0.6 이었다.

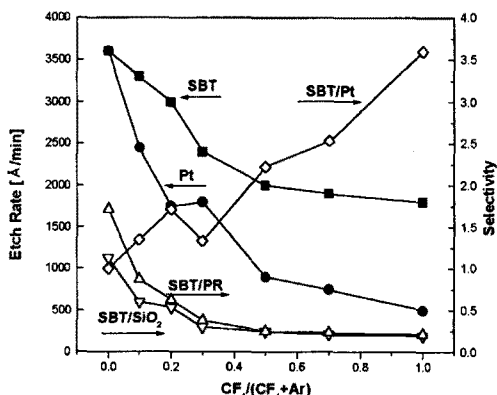


그림 1. CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 대한 SBT와 Pt의 식각 속도 변화. 코일 rf power 600W, dc bias 전압 300V, 반응로의 압력 10 mTorr.

그림 2는 rf power의 변화에 따른 SBT박막과 Pt의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 Pt, SiO₂, PR의 식각 선택비를 나타내고 있다. 이때의 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비 0.1로 고정하였다. 그림 2를 살펴보면 400~600W rf power의 범위까지 SBT 박막과 Pt의 식각 속도는 증가하였다. Rf power가 증가함에 따라 플라즈마 밀도가 증가하였고, 이로 인하여 SBT와 Pt의 식각 속도를 증가 시켰다. Rf power 증가에 따른 SBT 박막에 대한 Pt의 식각 선택비는 감소하였다. rf power가 증가함에 따라, SBT 박막에 대한 SiO₂와 PR의 선택비는 변화를 보이지 않고 있다. Rf power가 700W 일 때 SBT의 식각 속도는 3600Å/min 이었고, Pt의 식각 속도는 2500Å/min 이었다. SBT에 대한 Pt의 식각 선택비는 1.44이었고, SiO₂와 PR의 식각 선택비는 각각 0.64 와 0.9 이었다.

그림 3은 dc bias 전압의 변화에 대한 SBT와 Pt의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 Pt, SiO₂와 PR의 식각 선택비를 나타내고 있다. Dc bias 전압이 증가함에 따라 SBT박막과 Pt의 식각 속도 모두 증가하였다. 이 결과는 dc bias 전압이 증가하면, 이온의 충돌에너지가 증가하였고, 그 결과로 식각 속도가 증가하였다고 생각 된다. 이것은 SBT 박막과 Pt의 식각이 주로 Ar 이온의 스퍼터링에 의한 식각이 우세하기 때문이다. Dc bias 전압의 증가하면서, Pt의 식각이 SBT 박막의 식각 보다 빠르게 진행되기 때문에 SBT에 대한 Pt의 식각 선택비가 조금 감소하였다. 그러나, SBT에 대한 SiO₂와 PR에 대한 식각 선택비는 거의 변화가 없었다. 이 결과에서도 알 수 있듯이 SBT 박막을 식각 하는데는 Ar

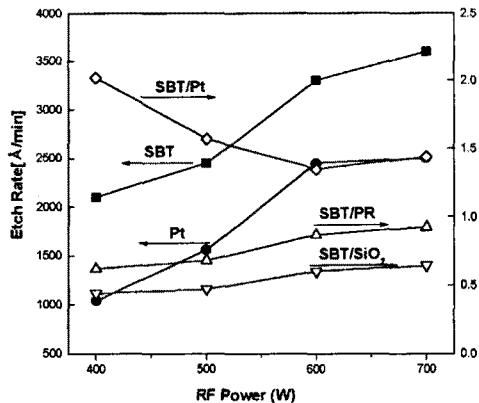


그림 2. 코일 rf power 변화에 대한 SBT와 Pt의 식각속도 변화. CF₄/(CF₄+Ar) = 0.1, dc bias 전압은 300 V, 반응로의 압력 10 mTorr.

이온의 스퍼터링이 효과적이고, SiO₂와 PR의 식각에서는 SBT 박막보다는 적게 작용함을 알 수 있다. Dc bias 전압이 300V일 때 SBT 박막에 대한 Pt의 식각 선택비는 1.35 이었고, SBT 박막에 대한 SiO₂와 PR의 식각 선택비는 각각 0.6, 0.86이었다.

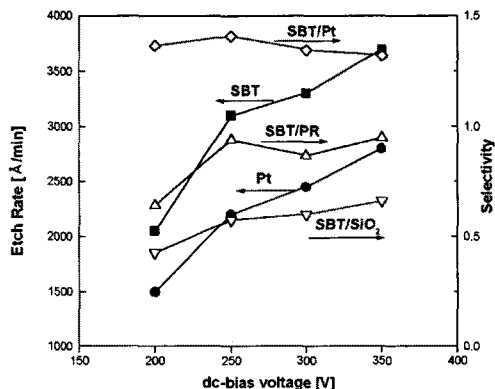


그림 3. dc bias 전압에 대한 SBT와 Pt의 식각 속도 변화. CF₄/(CF₄+Ar)=0.1, 코일 rf power 600W, 반응로의 압력 10 mTorr.

그림 4에서 반응로의 압력이 증가에 대한 SBT와 Pt의 식각 속도를 나타내고 있다. 반응로의 압력이 증가하면서 SBT 박막과 Pt의 식각 속도 모두 감소하였다. 식각 가스의 부분 압력이 증가하면, 플라즈마 밀도는 증가하였으나, Ar 이온의 평균 자유행정 거리가 감소하고, 플라즈마 내의 Ar 이온들의 농도가 증가하고, 이로 인해 산란효과가 발생하여 Ar 이온의 운동에너지가 감소하고, 또한 sheath 영역 내에서 Ar 이온의 농도가 감소하기 때문이다. SBT 박막에 대한 Pt의 식각 선택비는 다소 증가하였으나, SiO₂와 PR의 식각 선택비는 거의 다소 감소하였다. 이 결과 또한 스퍼터링이 SiO₂와 PR의 식각 보다는 SBT 박막의 식각에 더욱 효과적이기 때문이라 생각 할 수 있다. 반응로의 압력이 5 mTorr일 때, SBT의 식각 속도는 3600Å/min 이었고, Pt의 식각 속도는 2960Å/min 이었다. 그리고,

SBT에 대한 Pt의 식각 선택비는 1.21이고, SiO₂와 PR의 식각 선택비는 각각 1.0 과 1.35이었다.

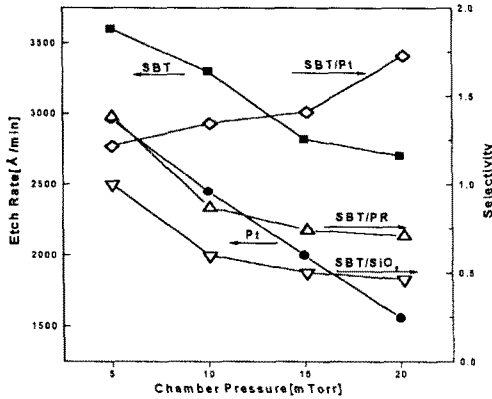


그림 4. 반응로의 압력에 대한 SBT와 Pt의 식각 속도 변화. CF₄/(CF₄+Ar)=0.1, 코일 rf power 600W, dc bias 전압 300V

3. 결 론

본 논문에서는 SBT 박막의 식각 특성을 연구하기 위하여, SBT 박막을 MEICP 장비를 사용하여 CF₄/Ar 가스 플라즈마로 식각하였다. CF₄/Ar 가스의 혼합 양과 MEICP의 dc bias 전압, rf 전력과 반응로의 압력 등을 변화하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 Pt, SiO₂와 PR의 식각 선택비를 측정하였다. 위에서 언급한 바와 같이 SBT 박막은 Ar 이온의 충돌에 의한 물리적 식각이 반응가스의 라디칼에 의한 화학적 식각보다 우세하다는 것을 증명하였다. Pt에서도 동일한 결과를 얻었다. 0.1의 CF₄/(CF₄+Ar)의 가스 혼합비, 600 W의 rf power, 300 V의 dc-bias 전압, 10 mTorr의 반응로 압력으로 SBT 박막을 MEICP 장비로 식각 하였을 때, SBT 박막의 식각 속도는 3300 Å/min 이었고, Pt의 식각속도는 2450 Å/min 이었다. 이때 SBT 박막에 대한 PR의 식각 선택비가 0.89 이었고, SiO₂의 식각 선택비는 0.6 이었다. SBT 박막의 식각에서 식각 손상으로 작용 할 수 있는 rf power나 dc bias 전압을 줄이면서 높은 식각 속도나 선택비를 얻을 수 있는 방법은 화학적인 식각이 좀더 도움을 줄 수 있는 식각 가스를 사용하는 것이다. F계 가스에 Cl계 가스를 첨가하여 SBT 박막의 식각 가스로 이용하고자 한다.

[참 고 문 헌]

- [1] O. Auicciello and A. I. Kingon, "Electrical characterization of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt capacitors fabricated by the pulsed laser ablated deposition technique", J. Vac. Sci. Technol. A. 14(3) May/June, pp.900-904, 1996.
- [2] Seshu B. Desu and Wei Pan, "Reactive etching of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films", Appl. Phys. Lett. 68(4), pp. 566-568, 1996.
- [3] Chee-Won Chung and Chang-Jung Kim, "Etching Effects on Ferroelectric Capacitors with Multilayered Electrodes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp.2747 -2753, 1997.
- [4] Won-Jae Lee, Chang-Ho Shin, Chae-Ryong Cho, Jong-Sun Ryu and Bo-Woo Kim, "Electrical Properties of SrBi₂Ta₂O₉/Insulator/Si Structures with Various Insulators", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.

38, pp.2039 -2043, 1999.

- [5] Glowling Discharge Process, edited by Brian Champman(Wiley inter science, New York, 1980)
- [6] Handbook of Sputtering, edited by K. Wasa and S. Hayakawa(Noyes Park Ridge,NJ, 1992)
- [7] Seung-Bum Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, Geun-Young Yeom, "Study on Surface Reaction (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films by High Density Plasma Etching", J. Vac. Sci. Technol. A. Jul/Aug. 1999, 게재 예정.