

헬리콘 플라즈마를 이용한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5(\text{GST})$ 상변화 재료의 식각 특성 검토

윤성민, 이남열, 류상옥, 신웅철, 유병곤

한국전자통신연구원, 기반기술연구소

Etching Characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Using High-Density Helicon Plasma for the Nonvolatile Phase Change Memory Applications

Sung-Min Yoon, Nam-Yeal Lee, Sang-Ouk Ryu, Woong-Chul Shin, Byoung-Gon Yu

Basic Research Laboratory, Electronics & Telecommunications Research Institute (ETRI)

Abstract

For the realization of PRAM, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) has been employed for the phase transition between the crystal and amorphous states by electrical joule heating. Although there has been a vast amount of results concerning the GST in material aspect for the laser-induced optical storage disc applications, the process-related issues of GST for the PRAM applications have not been reported. In this work, the etching behaviors of GST were investigated when the processing conditions were varied in the high-density helicon plasma. The etching parameters of RF main power, RF bias power, and chamber pressure were fixed at 600 W, 150 W, and 5 mTorr, respectively. For the etching processes, gas mixtures of Ar/ Cl_2 , Ar/ CF_4 , and Ar/ CHF_3 were employed, in which the etching rates and etching selectivities of GST thin film in given gas mixtures were evaluated. From obtained results, it is found that we can arbitrarily design the etching process according to given cell structures and material combinations for PRAM cell fabrications.

1. 서론

최근 비약적인 기술 발전이 보고되고 있는 상변화메모리(Phase-Change RAM, PRAM)는, 소자 스케일링에 유리한 동작 특성, 뛰어난 로직 회로 정합성, 낮은 제작 비용 등의 장점을 바탕으로, 강유전체메모리(FeRAM) 및 자기저항메모리(MRAM) 등으로 대표되는 기타 비휘발성 메모리와의 차별성을 부각하면서 차세대 비휘발성 메모리의 유력한 후보로 각광받고 있다 [1-2].

한편, 전류를 흘렸을 때 발생하는 줄열(joule-heat)에 의한 상변화 재료의 결정상/비정질상 사이의 전이 현상과 각 상의 전기적 저항 차이를 이용하여

비휘발성 메모리 동작을 실현하는 상변화메모리용 재료로는, 현재 가장 대표적인 상변화 재료인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5(\text{GST})$ 가 채용되고 있다 [3-4]. GST는 현재까지 레이저 광에 의한 상변화 현상을 이용하는 CD-RW나 DVD 등의 광 저장 매체의 핵심 재료로 널리 이용되어 왔으며, 따라서 재료 특성에 관해서는 수많은 실험 결과가 보고되어 있다. 그러나 반도체 공정이 필요치 않은 광 저장 매체의 제작 특성상, 소자 제작 공정과 관련한 GST의 특성 이슈에 대해서는 거의 알려진 바가 없다. 특히, 상변화메모리의 제작을 위해서는 GST의 식각 특성을 확립하는 것이 매우 중요하며, 향후 소자의 전기적 특성과 신뢰성 및 파괴 현상을 이해하는 데,

식각 공정을 포함한 GST의 공정 관련 성능을 고찰하는 것은 매우 중요한 작업이다.

본 연구에서는 고밀도 헬리콘 플라즈마를 이용한 식각 공정 시스템을 사용하여, 공정 조건의 변화에 따른 GST의 식각 특성을 고찰함으로써, 고성능/고신뢰성 상변화메모리 소자를 제작하기 위한 유익한 식견을 얻고자 한다.

2. 실험

2.1 헬리콘플라즈마 식각 장치

본 실험에서 사용한 고밀도 헬리콘 플라즈마 식각 장치는 헬리콘 웨이브를 발생시켜 이를 식각 공정에 활용할 수 있도록 제작된 장비이다. 최근 반도체 소자의 미세화 및 제작 시간의 단축에 따른 고밀도 플라즈마 식각 장치의 필요성이 점차 커짐에 따라 새롭게 개발된 장치이다. 본 장비의 경우, 500W-input, Ar-2mTorr의 조건에서 $1 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 의 높은 플라즈마 밀도값을 가지며, 높은 식각율(Etching-Rate), 뛰어난 식각 선택성(Etching-Selectivity) 및 양호한 프로파일 특성 등을 얻을 수 있음을 다양한 재료를 사용한 현재까지의 실험 결과로부터 확인한 바 있다 [5-6].

2.2 실험 방법

GST 재료의 식각 특성을 고찰하기 위한 박막 제작은 RF-magnetron 스퍼터링 방법을 사용하였으며, 모든 증착 실험은 상온에서 이루어졌다. 사용 기판은 SiO_2/Si 및 $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 이다. 증착된 GST 박막의 결정화를 위해 일부 시료는 N_2 분위기 중에서 200°C , 2분간의 열처리를 실시하였다. GST 박막의 결정 상태는 X선 회절법에 의해 확인되었으며, 각 상의 저항 특성을 측정된 결과, 결정상과 비정질상에서 수만배 이상의 저항값 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 박막의 식각 실험은 상술한 헬리콘 플라즈마 식각 장치를 이용하여 수행되었으며, 이 때 헬리콘 소스와 RF 소스의 동작 주파수는 각각 60MHz와 13.56MHz로 조정하였다. 한편, 이번 실험에서는 RF power, RF bias power 및 chamber pressure 등의 식각 조건은 각각 600W, 150W, 5mTorr로 고정하고, 식각 공정을 위한 가스의 종류 및 혼합비를 변화시켜 GST 박막의 식각 특성을 고찰하였다. 식각 공정을 위해

사용한 혼합 가스는 Ar/Cl_2 , Ar/CF_4 및 Ar/CHF_3 의 세 종류이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 Ar/Cl_2 혼합 가스를 사용하고 혼합비를 변화시키면서 식각 공정을 수행한 경우의 결정상과 비정질상 GST 박막에 대한 식각률을 나타낸다. 가령, Ar/Cl_2 의 비가 90/10인 경우, 결정상 GST의 식각률은 $370\text{nm}/\text{min}$ 이며, 가스의 혼합비가 60/40인 경우에 가장 높은 식각률을 얻을 수 있었다. 이러한 양호한 식각률은 식각 공정 자체의 시간을 줄여 공정 열화 현상을 최소화하기에 충분한 값으로 생각된다. 한편, 동일한 식각 조건을 사용한 경우, 비정질상의 GST가 결정상의 GST보다 높은 식각률을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 경향은 이후 상술할 다른 종류의 식각 혼합 가스를 사용한 경우에도 유사하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

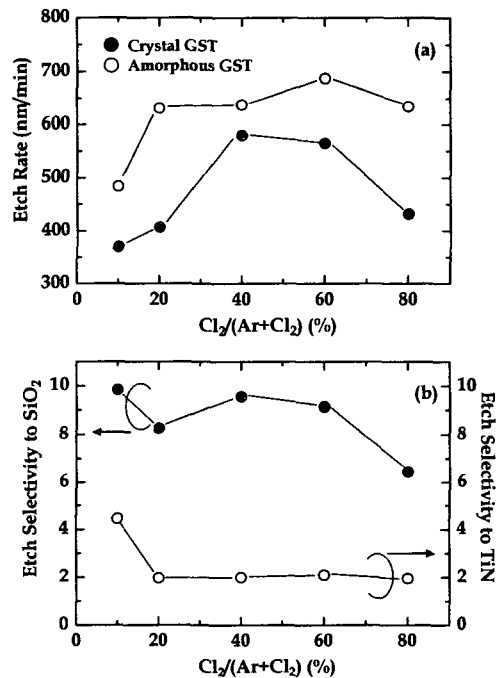


그림 1. Ar/Cl_2 식각 가스의 혼합비 변화에 따른 (a) 결정상 및 비정질상 GST의 식각률, (b) SiO_2 , TiN에 대한 결정상 GST의 식각 선택성.

한편, 상변화메모리 소자를 제작하는 경우, 열적/전

기적 절연을 위해 사용하게 될 대표적인 재료인 SiO₂와 GST의 하부 전극 재료로 사용되고 있는 TiN과의 식각 선택성을 확보하는 것은, 향후 소자 구조의 설계는 물론, 공정 변수를 확보하는 있어서도 매우 중요하다. 따라서, 소자 제작 공정의 신뢰성을 확보하기 위해서는 위의 각 재료와의 높은 식각 선택성을 이용하는 것이 유리하다. 그림 1(b)는 SiO₂ 및 TiN에 대한 결정상 GST의 식각 선택성을 나타낸 것이다. 본 실험에서 사용된 SiO₂ 및 TiN은 각각 일반적인 열산화법 및 스퍼터링 증착법에 의해 제작된 것이다. 그림에서 알 수 있는 것처럼, Ar/Cl₂의 혼합 가스를 사용한 식각 분위기에서는 SiO₂와의 높은 식각 선택성(6~10)을 얻을 수 있는 반면, TiN과의 식각 선택성(2~4)은 그리 양호하지 않은 것을 알 수 있다.

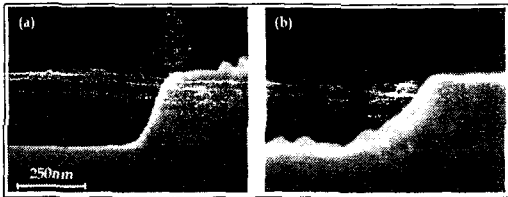


그림 2. Ar/Cl₂ 식각 가스를 이용한 결정상 GST의 식각 단면 SEM 사진. (a) Ar/Cl₂=90/10, (b) Ar/Cl₂=40/60.

그림 2는 Ar/Cl₂의 가스 혼합비를 변화시켜 수행한 결정상 GST (on SiO₂/Si) 박막의 식각 단면 SEM 사진이다. 90/10의 혼합 가스를 이용한 경우, 양호한 식각 프로파일 특성 및 SiO₂와의 식각 선택성을 확인할 수 있다. 다만, 높은 식각률을 보였던 40/60의 혼합 가스를 사용한 경우에는 식각 프로파일 각도가 열화하는 현상을 관찰할 수 있다. 이것은 이 조건에서의 식각 공정이 주로 Cl₂에 의한 화학적 반응에 의해 일어나기 때문으로 추정된다.

다음은 식각 가스로 Ar/CF₄ 및 Ar/CHF₃의 혼합 가스를 사용한 경우의 GST 식각 특성 결과에 대해 설명한다. 그림 3은 각 혼합 가스의 혼합비를 변화시키면서 결정상과 비정질상 박막의 식각률을 알아본 결과이다. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이, CF₄의 혼합비가 증가함에 따라 GST의 식각률이 증가하는 결과를 보이고 있다. 한편, CHF₃ 혼합 가스를 사용한 경우(그림 3(b))에는 혼합비 80/20

에서 가장 높은 식각률을 얻을 수 있었다. 이 두 혼합 가스 분위기에서 반응 가스 비율에 대한 식각률의 변화 경향이 다르게 나타나는 이유에 대해서는, 앞으로 보다 엄밀한 분석 실험을 통해 고찰되어야 할 것으로 생각된다. 식각률 자체는 Ar/Cl₂ 혼합 가스를 사용한 경우에 비해 전반적으로 낮은 값을 보이고는 있으나, 신속한 공정 진행을 위해서는 충분한 것으로 생각된다. 아울러 앞에서 설명한 바와 같이, 비정질상의 식각률은 결정상의 식각률에 비해 다소 높은 값을 보이는 것을 알 수 있다.

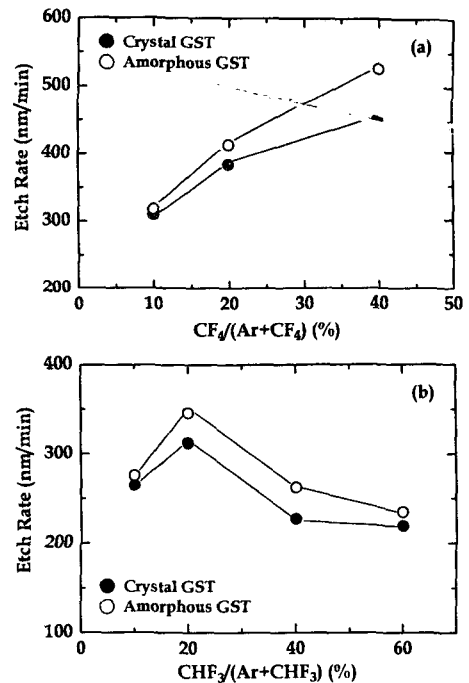


그림 3. (a) Ar/CF₄ 식각 가스의 혼합비 변화에 따른 GST 박막의 식각률, (b) Ar/CHF₃ 식각 가스의 혼합비 변화에 따른 GST 박막의 식각률.

한편, 그림 4는 각 혼합 가스를 사용한 경우의 SiO₂ 및 TiN에 대한 결정상 GST의 식각 선택성을 나타낸 것이다. Ar/Cl₂ 혼합 가스의 경우와는 달리, Ar/CF₄ 및 Ar/CHF₃ 혼합 가스를 사용한 경우에는 TiN에 대한 10 이상의 양호한 식각 선택성을 얻을 수 있었다.

지금까지 고찰한 실험 결과를 이용하면, 상변화 메모리 소자의 구조 및 사용 재료의 조합에 따라 최적의 식각 조건을 설계하는 것이 가능할 것으로

생각된다. 즉, SiO_2 와의 높은 식각 선택성을 요구하는 공정에서는 Ar/Cl_2 의 혼합 가스를 사용하여 적절한 식각률을 보이는 공정 조건을 이용할 수 있으며, TiN 과의 선택성을 요구하는 공정에서는 Ar/CF_4 또는 Ar/CHF_3 혼합 가스를 사용하는 소정의 공정을 이용할 수 있음을 알 수 있다. 한편, 본 실험에서 고찰한 GST 식각 특성의 보다 상세한 내용 대해서는 향후 화학적 반응 기구에 기초한 이론적 근거가 뒷받침 되어야 할 것으로 생각되며, 아울러 도출한 식각 조건을 이용하여 제작한 상변화메모리 소자의 전기적 특성과의 연계 평가를 통해 더욱 최적화 되어야 할 필요가 있다.

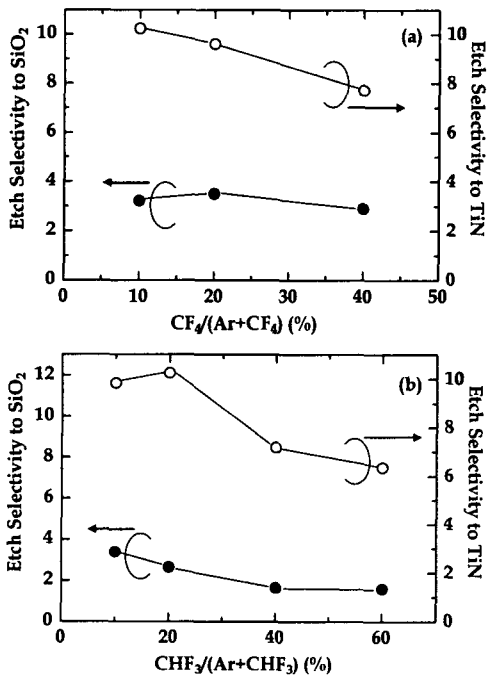


그림 4. SiO_2 , TiN 에 대한 결정상 GST의 식각 선택성. (a) Ar/CF_4 , (b) Ar/CHF_3 .

4. 결론

본 연구에서는 고밀도 헬리콘 플라즈마 식각 장치를 이용한 GST 상변화 재료의 식각 특성을 고찰하고, 상변화메모리 소자 제작을 위한 효율적인 공정 변수를 도출하는 데 중점을 두어 실험을 진행하였다. 그 결과, Ar/Cl_2 , Ar/CF_4 , Ar/CHF_3 의 식각 혼합 가스를 사용한 경우의 결정상 및 비정질상 GST 박막의 식각률을 가스의 혼합비 변화에

따라 도출하였으며, 아울러 소자 제작 공정에서 병용하게 될 기타 재료(SiO_2 , TiN)와의 식각 선택성에 대해서도 상세히 고찰하였다. 얻어진 결과를 이용하여 GST 재료를 사용한 상변화메모리 소자의 신뢰성 있는 제작 공정을 확립할 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] Y. N. Whang et al., "Writing Current Reduction for High-Density Phase-change RAM", Tech. Dig. IEDM, p. 893, 2003.
- [2] F. Pellizzer et al., "Novel μ Trench Phase-Change Memory Cell for Embedded and Stand-Alone Non-Volatile Memory Applications", Tech. Dig. Symp. VLSI Tech., p. 18, 2004.
- [3] N. Takaura et al., "A GeSbTe Phase-Change Memory Cell Featuring a Tungsten Heater Electrode for Low-Power, Highly Stable, and Short-Read-Cycle Operations", Tech. Dig. IEDM, p. 897, 2003.
- [4] S. H. Lee et al., "Full Integration and Cell Characteristics for 64Mb Nonvolatile PRAM", Tech. Dig. Symp. VLSI Tech., p. 20, 2004.
- [5] I. K. You et al., "Etching Damages to the Electrical Properties of BLT Thin Films", Abst. 203rd ECS Meeting, No. 343, 2003.
- [6] I. K. You et al., "Etching Mechanism of Ferroelectric Film Etched by Helicon Plasma Method", Integrated Ferroelectrics, Vol. 48, p. 213, 2002.