

SrBi₂Ta₂O₉ 박막에 있어서 Ar/Cl₂ 가스의 비율 및 RF/DC Power Density의 변화에 따른 수직 식각의 특성연구

황광명 · 이창우* · 김성일 · 김용태 · 권영석 · 심선일**

*국민대학교 나노전자물리학과, 서울 136-702
한국과학기술연구원, 반도체소자연구실, 서울 136-791
**고려대학교 전자공학과, 서울 136-701

Vertical Etching Characteristics of SrBi₂Ta₂O₉ thin Films Depending on Ar/Cl₂ Ratios and RF/DC Power Densities

Kwang Myoung Hwang, Chang Woo Lee, Seong Il Kim, Yong Tae Kim,
Young Seok Kwon and Sun Il Shim

Department of Nano-Electronic Physics, Kookmin University, Seoul, Korea 136-103
Korea Institute of Science & Technology, Seoul, Korea 136-791
Department of Materials Engineering, Korea University, Seoul, Korea 136-701

초 록: 유도결합형 플라즈마 (ICP-RIE) 장치를 이용하여 SBT (SrBi₂Ta₂O₉)/Si의 수직식각 실험을 하였다. 이와 같은 실험의 목적은 수직 단면구조의 강유전체 gate 구조 및 capacitor 제조에 있어서 유효면적을 확보하고 parasitic effect를 최소화 하는 기술이 우수한 소자 특성을 얻기 위해 매우 중요한 기술이기 때문이다. Ar/Cl₂를 반응가스로 사용하였으며 Ar/Cl₂ 유량비를 각각 1, 0.8, 0.6, 0.4로 바꾸어 가면서 각 유량비에 대해 RF power를 700, 600, 500W 로 변화시키는 동안 DC power를 각각 200, 150, 100, 50 W로 변화시키면서 식각 실험을 하였다. 식각조건 변화에 따른 수직 및 수평 식각율, 선택식각율, 감광막의 보호성, 리소그라피 조건에 따른 식각율 및 식각단면 구조의 특성, 식각율 변화에 따른 패턴 크기의 변화, SBT의 식각 단면 특성 등을 조사하였다. Ar/Cl₂ 유량비가 0.8, RF power 700 W, DC power 200 W 일 때 식각속도는 1050 A/min 으로 최적의 식각율을 확인하였다. 그리고 주사전자현미경의 관찰 결과 수직도는 82° 정도로 매우 양호함을 알 수 있었다.

Abstract: Vertical etching experiments of SrBi₂Ta₂O₉/Si thin films have been performed by using the inductively coupled plasma reactive ion etching (ICP-RIE) apparatus. The purposes of these experiments are to get the effective area of vertical surface. Because this technology is very important to get good qualities of ferroelectric gate structure, capacitor and the minimum parasitic effects related to the excellent performances of the FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) device. The reacting gases were Ar and Cl₂ gases, and various Ar/Cl₂ flow ratios were used. The etching experiments were carried out at various RF powers such as 700, 600, 500W and at various DC powers such as 200, 150, 100, 50W, respectively. The maximum etch rate of SrBi₂Ta₂O₉/Si thin films was 1050 A/min at the Ar/Cl₂ gas ratio of 20/16, RF power of 700 W and DC power of 200 W. From the SEM (scanning electron microscopy) image of the SBT thin films, the wall angle was as good as about 82°.

1. 서 론

SrBi₂Ta₂O₉(SBT)는 비휘발성 강유전체 메모리

(FeRAM) 소자용 유전체재료로서 큰 관심을 모으고 있다^{1,2)}. SBT는 Bismuth 층상의 페로브스카이트 구조로 되어있다. SBT는 반복되는 강유전 분극의 반전으로 인

한 분극 피로현상에 대하여 강한 내성을 보이며 저 전압 (3V이하) 에서 동작이 가능하다. 전력소모가 적고, 속도가 빠르며 안정성이 높아 메모리 소자로서의 가능성이 높은 물질로 평가되고 있다. 소자의 크기의 감소와 고밀도 집적화를 위해 건식 식각 공정을 이용한 SBT박막 패턴형성의 필요성이 중요시 된다. 이로 인해 강유전체 커패시터³⁻¹⁰⁾를 이용하는 기억소자의 집적화를 위해서는 우선적으로 건식 식각 기술의 발전이 선행되어야 한다. NDRO-FRAM (non destructive read out- Ferroelectric Random Access Memory)의 경우 가장 핵심공정에는 식각 기술이 필수적이다. 그러나 지금까지는 식각 공정이 어려워져서 NDRO-FRAM¹¹⁾을 만들기가 매우 어려웠고 또한 지금까지 보고된 결과도 거의 없는 실정이다. 그리고 이러한 소자를 만들기 위해서는 trench 구조로 만드는 것이 반드시 필요한 공정중에 하나다¹²⁾. 본 논문에서는 inductively coupled plasma-reactive ion etching (ICP-RIE) system (유도 결합형 플라즈마) 장치를 이용하여 주로 산화물의 건식 식각에 이용되는 Ar/Cl₂의 가스비 변화와, RF/DC power의 변화에 의한 SBT의 에칭속도 분석을 수행하였다. 그리고 마스크 재료로는 감광막(photo resist)을 사용하였고, 가스변화에 대한 감광막의 수직, 수평방향의 에칭속도를 구하였다. 주사전자현미경 (SEM: scanning electron microscopy)을 이용하여 SBT 박막이 식각 되는 동안에 표면 반응 중에 물리적 손상 유무와 화학적 반응에 의한 표면 상태의 변화까지 면밀하게 살펴보았다.

2. 실험방법

SBT 박막의 증착을 위한 실리콘 기판은 (100) 방향의 보론이 첨가된 P형이고 비저항은 0.85-1.15 Ω/cm²이다. 박막을 성장시키기 전에 HF/H₂O (1/100)의 비율로 30초 동안 습식 에칭을 하였다. SBT 박막은 스핀 코팅법을 이용하여 3000 rpm의 회전속도로 2분동안 코팅하였다. 유기물 탈기를 위해 soft baking을 300°C에서 5분간 그리고 hard baking을 500°C에서 5분간 수행 하였다. 이후 박막의 결정화를 위해 열처리로서 800°C의 온도에서 1시간 동안 산소 분위기에서 후 열처리를 하였다. 식각 장비에서 RIE (reactive ion etching) 방법은 플라즈마 밀도가 낮아 식각속도가 너무 느리고 플라즈마 내에서 평균자유행로거리 (mean free path)가 짧아 우수한 수직 식각형상을 얻기 어려운 단점이 있다. RIE의 보완한 플라즈마원이 ICP (inductive coupled plasma)이다. ICP는 고밀도 플라즈마에 의한 식각중의 생성물을 향상시키고 하부전극에 가해지는 RF 전력에 의해 이온의 충돌

에너지를 적절히 조절하여 식각 반응을 증대시킬 수 있는 장점이 있다. ICP-RIE 식각장비의 가장 큰 특징은 웨이브와 플라즈마와의 출력결합에 자기장이 요구되지 않기 때문에 가장 간단한 구조를 가지고 있다는 것이다. 본 ICP-RIE 장비는 진공의 반응로 및 13.56 MHz의 RF 전력과 DC 바이어스 전력을 공급하도록 구성되어 있다. 자기장이 사용되지 않으므로 공간적인 균일성 확보에 큰 장점을 가지고 있다. 기판의 온도는 칠러를 이용하여 일정하게 유지하였으며 반응로의 기본압력은 기계식 펌프와 터보 분자 펌프 (TMP)를 이용하여 10⁻⁷ Torr를 유지한다. 가스유량은 MFC (mass flow control)를 이용하여 조절하며 Cl₂ 가스 유입시 가스 유입관의 가열을 통한 (60°C) 튜브의 부식방지도 실시하였다. SBT박막의 에칭은 Ar에 대한 Cl₂량의 비율로서 실험하였다. 식각속도의 변화를 조사하기 위해 RF power 및 DC power의 조절을 통한 실험을 수행하였다. 실험 조건은 Ar의 유량을 20 sccm으로 일정하게 하고, RF power (700, 600, 500 W), DC 전력 (200, 150, 100, 50 W)을 변화시키면서 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 논의

Fig. 1은 Ar 량을 20 sccm으로 고정한 후 Cl₂ 가스량의 변화와 RF power와 DC power의 변화에 따른 SBT 박막의 에칭속도 변화를 나타내고 있다. ICP 장치 반응로 내의 압력은 10 mTorr, Ar 가스에 대한 Cl₂ 가스의 유량비는 0.4, 0.6, 0.8, 1의 비율로 실험하였다. 유량비가 0.4에서는 RF power/ DC power 비가 500 W/100 W에서 가장 큰 에칭 속도비를 가짐을 보여주고 있다. 이로부터 Ar이 많은 경우에는 RF power에 의한 효과보다 DC power에 의해 물리적 에칭이 강하게 일어나는 것을 알 수 있

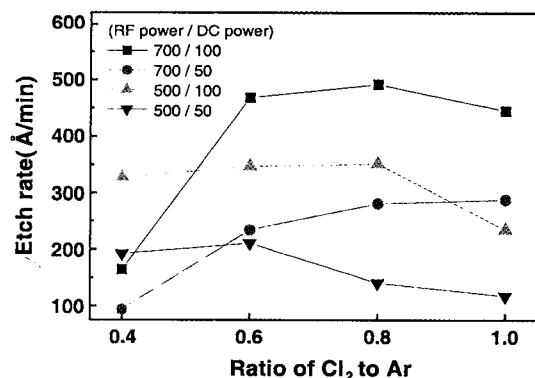


Fig. 1. The relation between SrBi₂Ta₂O₉/Si etch rates and Ar (20 sccm)/Cl₂ gas flow ratios.

다. 700 W/100 W 인 경우에는 500 W/100 W인 경우보다 ICP장비의 특성인 나선운동이 더 강하게 일어나므로 Ar에 의한 직접충돌이 덜 일어나게 된다고 볼 수 있다. 이 결과로부터 Ar가스에 의한 효과를 볼 때는 RF power는 낮은 쪽으로 DC power는 높은 쪽으로 실험하는 것이 필요하다. 그러나 Ar 가스에 대한 Cl₂ 가스의 유량비가 더 증가하여 화학적 식각이 많이 일어날 수 있는 조건인 0.6 이상의 조건에서는 다른 양상을 보여준다. 이때는 Ar에 의한 물리적 충돌에 의한 에칭보다는 Cl₂에 의한 화학적 에칭이 주도적이 되므로 이 때는 화학적 에칭이 많이 일어날 수 있는 조건, 즉 나선운동이 많이 일어나 반응할 수 있고 radicals들이 많이 생성될 수 있는, 즉 RF power가 큰 쪽에서 에칭율이 증가함을 알 수 있다. Ar 가스에 대한 Cl₂가스의 유량비가 0.8이상에서는 에칭율이 최대가 되며 이보다 큰 경우에 Ar이 Cl₂와 같아지는 지점인 1.0에서는 Cl₂의 radicals들이 과포화 상태가 됨으로 오히려 에칭율이 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 반응성 가스가 장치 내에 유입 되면 SBT박막과 반응함으로써 휘발성 부산물을 형성하여 식각이 증가하나 SBT 에칭의 경우chloride의 증기압이 낮기 때문에 비휘발성 특성을 가지게 되어 적절량 이상의 Cl₂량이 들어가면 오히려 감소하는 것을 알 수 있었다. 이 결과 SBT 박막은 Ar 이온들의 물리적인 스퍼터링에 의한 식각과 적정량의 Cl₂ 라디칼의 화학적 반응의 도움을 받아 식각이 됨을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 1의 결과로부터 SBT의 가스혼합비에 대한 식각 속도를 분석함으로써 Ar/Cl₂ 비는 각각 최적의 조건인 20 sccm과 16 sccm으로 고정하였다.

Fig. 2에서는 여러가지 RF power 및 DC power의 변화에 대해서 식각 실험을 수행 하였다. RF power 를

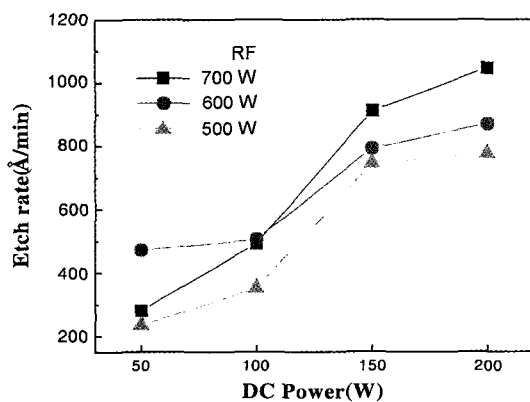


Fig. 2. Etch rate dependence of the RF and DC powers on the SrBi₂Ta₂O₉/Si thin films.

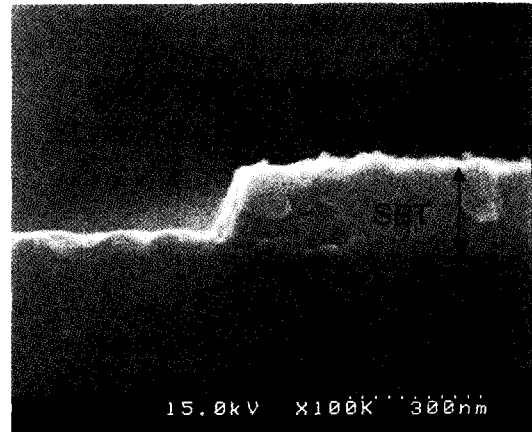


Fig. 3. The cross- Sectional SEM image of SBT thin films etched with ICP-RIE at Ar/Cl₂ ratio of 20/16, RF 700 W and DC 100 W, respectively.

700 W, 600 W, 500 W로 변화시키고 DC power를 200 W, 150 W, 100 W, 50 W로 변화하여 식각율을 비교 하였다. 700 W/200 W 일 때 식각율이 10.5 0A/min으로 가장 우수한 식각율을 보이고 있다. RF power를 변화시킨 경우 700 W, 600 W, 500 W로 감소함에 따라 대체적으로 감소하는 경향을 보인다. 그러나 DC power를 변화시킨 경우에는 700 W/100 W, 700 W/50 W의 경우보다 600 W/100 W, 600 W/50 W 일때의 식각율이 비슷하거나 오히려 우월한 경향성을 보이고 있다. 심지어 700 W/50 W, 500 W/50 W의 식각율 보다 600 W/50 W 일때의 식각율이 2배이상 우수한 것으로 나타낸다.

Fig. 3은 RF power 700 W, DC bias power 100 W와 반응로 압력 10 mTorr 상태에서 에칭한 SBT 박막의 단면 SEM 사진이다. SBT의 두께는 2000 Å, 식각율은 500 Å/min이다. RF power/DC power의 비가 700 W/100 W인 경우의 단면인데 SBT박막의 기울기가 82°로서 상당히 양호한 형상을 얻을 수 있었다. SBT 박막의 위쪽으로도 식각 부산물들이 없는 아주 깨끗한 표면을 얻을 수 있다.

Fig. 4는 Si 표면에 PR (Photo Resist: 감광액) 을 코팅하여 Ar/Cl₂ 가스비에 따른 식각시 발생하는 PR의 수직, 수평 에칭율을 SEM 사진을 통해 분석해 보았다. RF power 700 W, DC power 100 W와 반응로 압력 10 mTorr 조건에서 Ar/Cl₂의 비가 6/24 일때 수직측면의 식각율은 중심부가 4682 Å/min, 그리고 외곽은 2807 Å/min을 나타내었다. 다음에 Ar 가스의 비율을 증가하여 Ar/Cl₂의 비가 12/18 일 경우에는 수직 측면의 중심부의 식각율은 2750 Å/min으로 중심부의 식각율이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 그리고 외곽의 식각율도 1620 Å/min으로

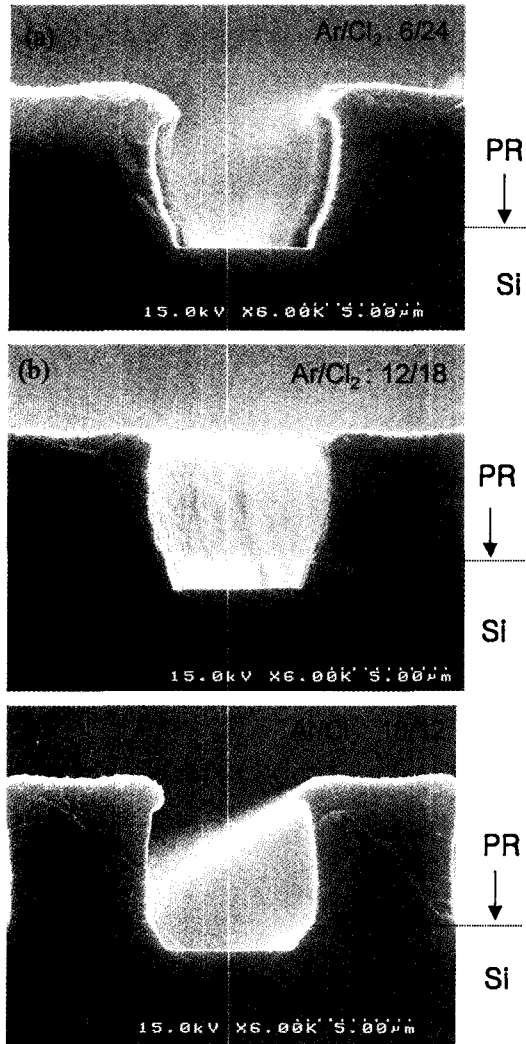


Fig. 4. Vertical and lateral etch rate of photo resist due to Ar/Cl₂ gas flow ratios.

감소하였다. Ar/Cl₂ 비가 18/12 인 경우에 수직 측면의 식각율은 중심부가 3182 A/min 이며, 외곽이 2057 A/min 으로 다시 증가함을 보였다. 따라서 수직측면에서의 PR 반응은 적절량의 Cl₂ 량과 Ar 량이 필요함을 알 수 있었다. 즉 Ar 유량이 12 sccm보다 증가할수록 pattern의 bottom쪽이 식각후에 수평식각율이 증가한다. 따라서 PR 식각시 수평 측면에서의 변화를 살펴보면 Ar/Cl₂의 비가 6/24, 12/18, 18/12 로 Cl₂량의 감소와 Ar 량의 상대적 증가에 따른 PR의 손상에는 적게 영향을 미치는 것으로 나타났다. 수평 측면의 중심부 식각율이 Ar/Cl₂의 비율이 6/24, 12/18, 18/12 로 Ar량이 증가함에 따라 각각

5687 A/min, 4375 A/min, 2625 A/min의 값으로 점차적으로 감소하고 있으며 외곽에서의 식각율도 각각 4187 A/min, 3375 A/min, 1250 A/min으로 급격히 감소함을 알 수 있다. 그리고 bottom쪽에서의 수직, 수평의 상대적인 선택 식각율은 Ar/Cl₂가스비에 대하여 각각 6/24일 때 1: 0.82, 12/18 일 때 1: 0.64, 그리고 18/12일 때 1: 1.21로 나타났다.

4. 결 론

ICP-RIE장비를 사용하여 SBT박막을 Ar/Cl₂ 플라즈마를 이용하여 식각하였다. SBT박막의 가장 높은 식각 속도는 RF power, DC bias power 700 W/200 W이며, 반응로 압력이 10 mTorr, Ar에 대한 Cl₂의 비율 0.8일 때 식각율 1050 A/min을 보였다. Gas ratio의 비교에 있어 Ar에 대한 Cl₂의 비율이 1인 경우보다 0.8인 경우가 대체적으로 높은 식각율을 보였다. Cl₂량이 현저히 적은 경우에는 (ratio : 0.4, 0.6) 식각율도 감소함을 볼 수 있다. Ar/Cl₂ 비에 따른 PR의 수평, 수직 에칭율은 Ar량이 증가할수록 감소하였다. 따라서, Ar양을 Cl₂ 보다 적절히 증가시킬 경우에 bottom 쪽에서의 수평 식각율을 수직 식각율보다 현저히 줄일 수 있다. Ar 유량이 Cl₂ 유량보다 상대적으로 많을 경우 수평 식각율이 상대적으로 수직 식각율보다 훨씬 감소시킴으로써 최소패턴 크기를 유지하는데 유리하다. 이러한 경우에 대하여 주사전자현미경 SEM 분석을 통해서 RF power, DC power가 700 W/100 W인 경우에 SBT박막의 기울기가 82°로서 상당히 양호한 형상을 얻을 수 있다.

참고문헌

1. J. Scott and C.A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories", Science, 246, 1400 (1989).
2. D.S. Shin, H.L. Lee, C.W. Lee, Y.T. Kim and I.H. Choi, "Effects of Morphological Changes of Pt/SrBi₂Ta₂O₉ Interface on the Electrical Properties of Ferroelectric Capacitor", Jpn. J. Appl. 37(9B), 5189 (1988).
3. Y.T. Kim and C.W. Lee, "Effect of non stoichiometric RuOx thin films on the dielectric properties of BaTiO₃ thin films", Appl. Phys. A(62), 187 (1996).
4. H.N. Lee, S.H. Choi, D.S. Shin and Y.T. Kim, "Correlation between Morphological and electrical characteristics of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/CeO₂/Si capacitor", Ferroelectrics, 232,135 (1999).
5. Y.T. Kim and C.W. Lee, "Advantage of RuOx bottom Electrode in the Dielectric and leakage characteristics of (Ba,Sr)TiO₃ capacitor", Jpn. J. Appl. Phys.

- 35(12A), 6153 (1996).
6. D.S. Shin, H.N. Lee, Y.T. Kim, Y.K. Park and I.-H. Choi, "The Phase Transition of Bi-Pt Alloys at the Interface of Pt/SrBi₂Ta₂O₉ and its Effect on Interface Roughness", *Ferroelectrics*, 541,173 (1999).
 7. Y.T. Kim and C.W. Lee, "Improvement in the electrical properties of a (Ba, Sr)TiO₃ capacitor by inserting a TiN layer between polycrystalline Si and Pt bottom electrodes", *Phil. Mag.* B74(3), 293(1996).
 8. D.S. Shin, H.L. Lee, Y.T. Kim, I.H. Choi and B.H. Kim, "Electrical Properties of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/CeO₂/SiO₂/Si Structure for Nondestructive Readout Memory", *Jpn. J. Appl.* 37(8), 4373 (1998).
 9. Y.T. Kim and C.W. Lee, "Effects of Pt/W₆₇N₃₃ bottom electrode on dielectric properties of BaTiO₃ thin films", *Master. Res. Symp. Proc.* 337, 435 (1994).
 10. Y.T. Kim, C.W. Lee, "Dielectric properties of PbTiO₃ thin film capacitors deposited on tungsten nitride/tungsten bilayers, *Ferroelectrics*", *Ferroelectrics*. 166(1-4), 159 (1994).
 11. H.N. Lee, Y.T. Kim, C.W. Lee, M.H. Lim and T.S. Kalkur. "Fabrication of Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor (MEFISFET) using Pt-SrBi₂Ta₂O₉-Y₂O₃-Si Structure", 1997 Int'l Conf. On SSDM (Solid State Devices and Materials), C-10-4, 382 (1997).
 12. Y.T. Kim, C.W. Lee and S-K. Min, "Performance of the plasma deposited tungsten nitride diffusion barrier for Al and Au metallization", *Jpn. J. Appl. Phys.* 32(12B), 6126 (1993).