

유도결합형 플라즈마 반응성 이온식각 장치를 이용한 SrBi₂Ta₂O₉ 박막의 물리적, 전기적 특성

권영석 · 심선일* · 김익수* · 김성일* · 김용태* · 김병호** · 최인훈

고려대학교 재료공학과 반도체재료연구소

*한국과학기술연구원 반도체소자연구소

**고려대학교 재료공학과 무기재료연구소

Physical and Electrical Characteristics of SrBi₂Ta₂O₉ thin Films Etched with Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching System

Young Suk Kwon, Sun Il Shim*, Ik Soo Kim*, Seong-II Kim*, Yong Tae Kim*,
Byong Ho Kim** and In-Hoon Choi

*Department of Materials Engineering, Korea University

**Korea Institute of Science & Technology

초 록: 본 연구에서는 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) 박막의 고속식각에 따른 잔류물질 및 식각 손상의 영향을 조사하였다. ICP-RIE (inductively coupled plasma reactive ion etching) 의 ICP power와 CCP (capacitively coupled plasma) power를 변화시키면서 고속식각에 따른 박막의 손상과 열화를 XPS 분석과 Capacitance-Voltage (C-V) 측정을 통하여 알아보았다. ICP와 CCP의 power가 증가함에 따라 식각율이 증가하였고 ICP power가 700 W, CCP power가 200 W 일때 식각율은 900Å/min이었다. 강유전체의 건식식각에 있어서 문제점이 플라즈마에 의한 강유전체 박막의 열화인데 반응가스 Ar/Cl₂/CHF₃를 20/14/2의 비율로 사용하고 ICP와 CCP power를 각각 700 W와 200 W로 사용하였을 때 전혀 열화되지 않는 강유전체 박막의 특성을 얻을 수 있었다. 본 연구 결과는 Metal-Ferroelectric-Semiconductor (MFS) 또는 Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor (MFIS) 구조를 가지는 단일 트랜지스터형 강유전체 메모리 소자를 만드는 데 건식 식각이 응용될 수 있음을 보여준다.

Abstract: In this study, the dry etching characteristics of SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) thin films were investigated by using ICP-RIE (inductively coupled plasma-reactive ion etching). The etching damage and degradation were analyzed with XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) and C-V (Capacitance-Voltage) measurement. The etching rate increased with increasing the ICP power and the capacitively coupled plasma (CCP) power. The etch rate of 900Å/min was obtained with 700 W of ICP power and 200 W of CCP power. The main problem of dry etching is the degradation of the ferroelectric material. The damage-free etching characteristics were obtained with the Ar/Cl₂/CHF₃ gas mixture of 20/14/2 when the ICP power and CCP power were biased at 700 W and 200 W, respectively. The experimental results show that the dry etching process with ICP-RIE is applicable to the fabrication of the single transistor type ferroelectric memory device.

Keywords: ICP-RIE, SrBi₂Ta₂O₉, Etch rate, Ar+Cl₂+CHF₃ plasma

1. 서 론

강유전체 메모리는 불휘발성, 높은 동작 속도, 낮

은 동작전압 등의 특성에 의해 현재 사용되는 메모리 들을 대체할 수 있는 미래의 반도체 메모리로서 중요한 자리를 차지하고 있다.¹⁾ 강유전체 메모리는 캐퍼

시터(capacitor)를 이용한 형태와 단일 트랜지스터 형태를 가지는 두 가지 종류로 나뉘어지는데 후자의 경우 읽기 후에 메모리에 기억된 내용이 파괴되지 않는 비파괴 판독형의 특성을 가지고 작은 소자 제조가 가능하기 때문에 캐퍼시터 타입에 비해 집적도와 속도면에서 훨씬 큰 장점을 가지고 있다. 단일 트랜지스터 형태의 메모리 소자는 금속-강유전체-반도체(MFS)의 구조나 금속-강유전체-절연체-반도체(MFIS)구조를 전계효과 트랜지스터(FET)의 게이트로 사용하여 실현이 가능하다.^{2,3)} 이 기술을 실현시키기 위해서는 현재의 반도체 공정과 양립성을 유지하면서 집적화가 가능한 강유전체 공정이 필요한데, 그 중 건식식각기술은 미세구조의 형성을 위해 필수불가결한 기술이다.⁴⁾

본 연구에서는 박막의 우수한 피로도 현상과 작은 항복 전계를 가지고 있기 때문에 여러 강유전체 물질 중에서 메모리 소자에 이용하는데 가장 각광받고 있는 물질인 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)를 사용하여 건식식각 특성을 연구하였다.⁵⁾ 그러나 SBT박막의 비휘발성 식각 부산물과, 낮은 식각비, 전극이나 하부 박막과의 선택비 등으로 인하여 건식식각이 매우 어렵다.^{6,7)} 본 연구에서는 자장이 필요 없이 낮은 압력에서 넓은 면적의 플라즈마를 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있어 최근 널리 연구되고 있는 Inductively coupled plasma reactive ion etching(ICP-RIE) 장비를 이용하여 $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{CHF}_3$ 가스의 혼합비율 조정과 ICP와 CCP power의 변화를 주면서 SBT 강유전체 재료의 식각율을 조사하였다. 또한 식각에 따른 물질의 조성 변화를 XPS를 이용하여 분석하였으며 강유전체 물질의 손상을 C-V 측정을 통해 알아보았다.

2. 실험방법

SBT 강유전체 박막의 증착을 위하여 비저항이 $8\sim 12\Omega\cdot\text{cm}$ 인 p형 Si(100) 기판을 사용하였다. 증착 전 기판의 자연산화막을 제거하기 위하여 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$ 로 희석된 용액에 30초간 담근 후 증류수에 5분간 세척하였다. SBT 박막은 유기금속분해법(metal-organic decomposition: MOD)을 이용하여 스펀 코팅(spin coating) 하였다. 용액의 증착은 spin coater로 분당 회전수 3000 rpm에서 2분 동안 회전시켜 증착을 하였으며, 매 증착시 용액을 $0.2\mu\text{m}$ 필터로 큰 입자를 걸러서 사용하였다. 용매(N-butylacetate)와 유기물(octane)의 제거를 위하여 각각 300°C 와 500°C 에서 5분간 열처리를 한 후, 최종적으로 가

열로(furnace)를 사용하여 800°C 온도로 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리를 하였다.

산화막 식각공정에서는 CF_4 , C_2F_6 및 C_4F_8 등의 가스가 널리 이용되고 있다. 이들 가스가 산화막의 식각에 많이 쓰이는 이유는 주로 CF_3^+ 이온 혹은 CF_3 라디칼이 산화막을 식각하는 것으로 보고되고 있기 때문이다. 본 실험에서는 산화막과 실리콘의 식각 선택비를 증가시키기 위하여 수소를 포함하는 가스, 즉 CHF_3 를 이용하였다. 이는 플라즈마내에서 가스가 분해되어 생성된 수소가 불소와 결합하여 플라즈마내의 전체적인 불소 농도를 감소시켜 실리콘과의 식각 선택비를 증가시키기 때문이다.

SBT 박막의 식각률 변화를 관찰하기 위하여 ICP/CCP power와 시간을 변화시켜 식각하였고, 가스 유량은 mass flow controller에 의해 $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{CHF}_3$ 의 유량비가 20/14/2 sccm인 조건을 사용하였다. 이 때 변화된 ICP/CCP power는 각각 700 W, 600 W, 500 W/200 W, 150 W, 100 W, 50 W 이었다. 식각된 표면의 물리적 손상을 알아보기 위해 atomic force microscope (AFM)를 통하여 알아 보았고, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 통하여 식각 시간에 따라 SBT 박막의 조성변화를 관찰하였다. 식각후 강유전체 박막의 열화현상을 조사하기 위해 Capacitance-Voltage (C-V)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 실험에 사용되었던 식각장비 시스템이다. 고밀도 플라즈마원을 이용한 식각방식에는 ME-RIE(magnetically enhanced reactive ion etching), ECR-RIE(electron cycrotron resonancereactive ion etching), ICP-RIE 등이 있는데 ICP-RIE 공정은 자장이 필요 없이 낮은 압력에서 넓은 면적의 플라즈마를 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있어 최근 널리 연구되고 있다. 작동원리로는 구리 코일에 RF 고주파 전원을 인가하여 유도결합형 플라즈마를 형성하고 다시 기판에 RF를 인가하여 sheath를 통해 식각종을 가속시킴으로서 원하는 패턴을 얻는 방식이다.

그림 2는 $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{CHF}_3$ 가스를 20/14/2 sccm 으로 고정한 후 ICP power 는 700 W, 600 W, 500 W로 각각 변화시켰고, CCP power는 50W, 100W, 150W, 200 W로 각각 변화시켰을 때의 SBT 박막의 식각율을 보여주고 있다. 식각시 챔버내 압력은 10 mtorr를 유지시켰다. 그림에서와 같이 SBT 박막의 식각율은 ICP와 CCP power를 증가함에 따라 증가하였다. ICP

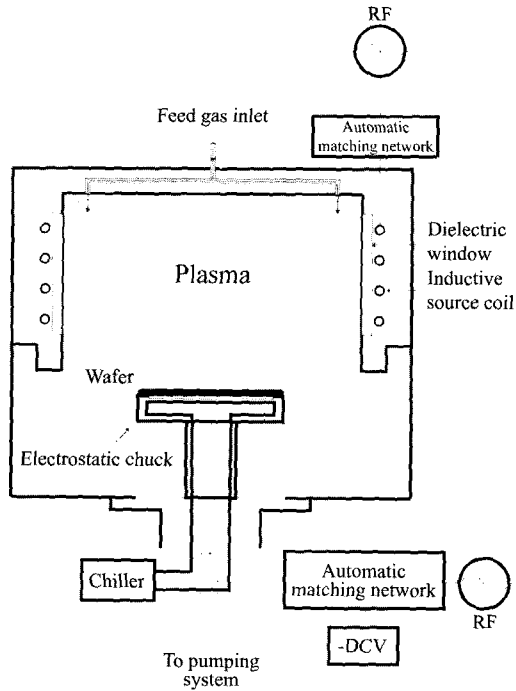


Fig. 1. Schematic diagram of inductively coupled plasma system.

700 W, CCP 200 W일때 식각율은 900 Å/min 으로 최고치를 나타내었다.

식각된 모습을 보기 위하여 사진식각공정을 수행한 후와 에칭을 한 후 캐퍼시터 패턴을 SEM으로 확인해 보았으며 사진은 그림 3에서 보여주고 있다. 그림 3의 (a)는 MFS 캐퍼시터를 사진식각공정을 한 후의 모습이고, (b)는 제작된 캐퍼시터를 ICP-RIE를 이용하여 상부전극인 Pt를 식각한 후 산소 플라즈마로 ashing을 하여 PR (photo resist)을 제거한 모습이다.

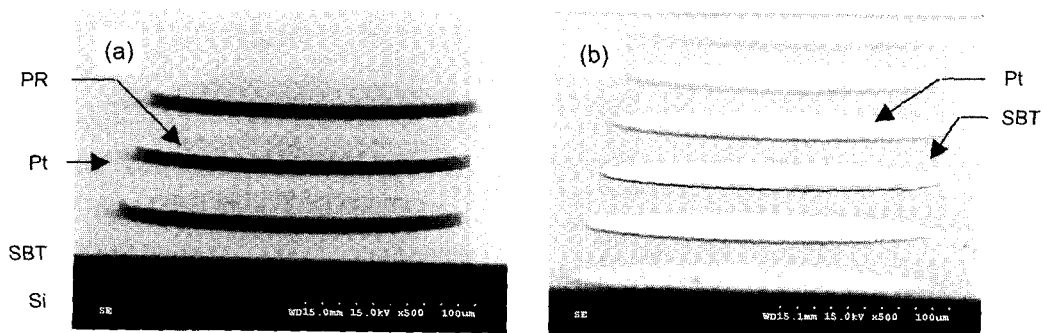


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of MFS capacitor: (a) before etching (b) after etching (Ar/Cl₂/CHF₃=20/2/2 sccm, ICP 700 W, CCP 200 W, 10 mTorr).

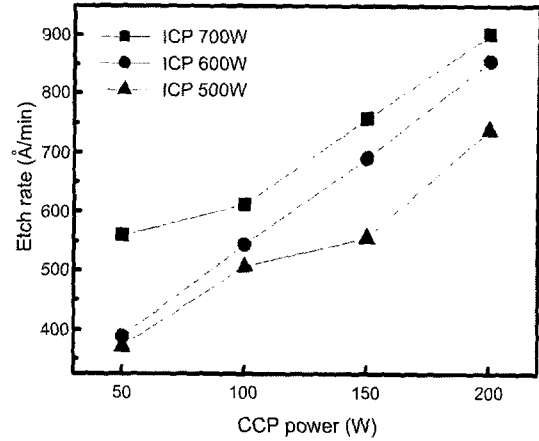


Fig. 2. Etch rate of SBT thin film as a function of CCP power at various ICP powers (Gas mixture of Ar/Cl₂/CHF₃: 20/14/2).

상부전극으로 사용된 Pt의 두께는 200 nm이고 제작한 캐퍼시터의 크기는 지름이 200 μm이다. 두께가 200 nm인 상부전극에 대해 ICP/CCP power를 700 W/200 W 비로 고정하고, 식각가스 비 Ar/Cl₂/CHF₃=20/2/2 sccm 주입한 후, 10 mtorr 압력의 조건으로 식각하는 데 소요된 시간은 1분 30초이었다. 식각 시간이 길면 그만큼 PR (photo resist)에 입는 손상이 크므로 PR을 제거하기도 매우 어렵다. 따라서 본 실험에서는 식각율이 높은 조건으로 되도록 짧은 시간내 식각하는 데 중점을 두었다.

그림 4는 SBT 박막의 식각전 표면과 ICP power 700 W, CCP power 200 W로 2분 30초간 식각후의 AFM 이미지를 보여주고 있다. 식각전 SBT 박막의 거칠기를 나타내는 Rrms 값은 80.8 Å이었고, 식각후의 값은 102.5 Å으로 크게 증가하였다. 잘 알려진 대

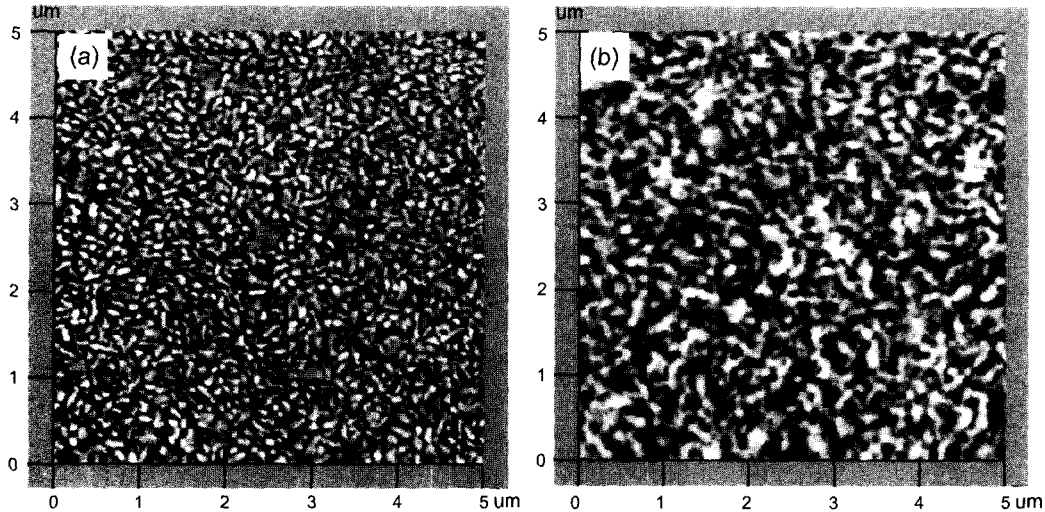


Fig. 4. AFM images of SBT surface morphologies (a) before etching (b) after 2 min 30 sec etching with 700 W of ICP and 200 W of CCP. Gas mixture of Ar/Cl₂/CHF₃ is 20/14/2.

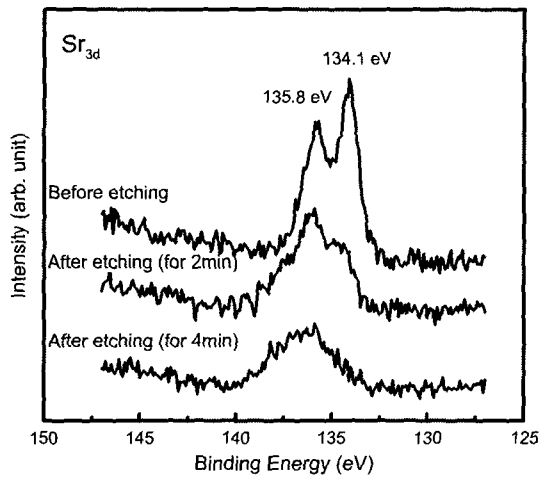


Fig. 5. Sr_{3d} narrow scan spectra of SBT surface. Before and after etching in Ar/Cl₂/CHF₃=20/14/2 plasma. (ICP power: 700 W, CCP power: 200 W).

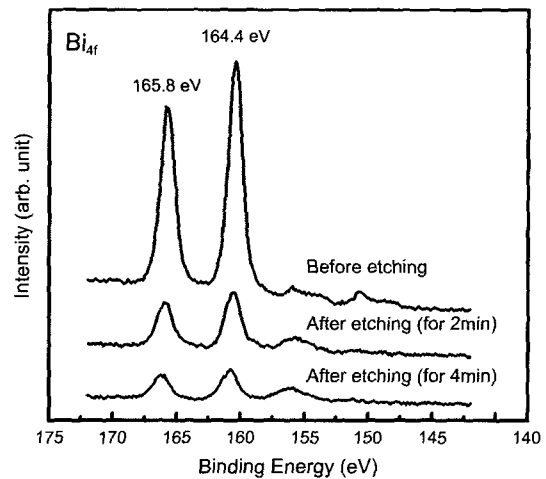


Fig. 6. Bi_{4f} narrow scan spectra of SBT surface. Before and after etching in Ar/Cl₂/CHF₃=20/14/2 plasma. (ICP power: 700 W, CCP power: 200 W).

로 건식식각 후 박막의 표면 거칠기는 식각종에 bombarding ion들이 있을 때 그 이온들의 농도에 비례하게 증가한다. 본 실험에서는 Ar이온이 bombarding ion으로서 작용하고 식각이 진행되었을 때 거칠기의 Rrms 값도 따라서 증가하는 현상을 볼 수 있었다. 이 결과로부터 식각후 SBT박막의 표면 손상은 주로 Ar 이온에 의해 발생한다는 것을 알 수 있다.

식각이 진행되는 과정을 좀 더 자세히 분석하기 위해 Ar/Cl₂/CHF₃ 가스를 20/14/2의 비율로 2분, 4

분 식각한 SBT 박막의 표면을 XPS 분석을 통해 조사하였다. 그림 5는 식각된 SBT 표면의 Sr 3d 영역을 확대한 것이다. 134.1 eV과 135.8 eV는 각각 Sr, SrO 피크이다. 식각이 진행됨에 따라 SrO의 피크값이 줄어드는 것을 볼 수 있는데 이는 식각이 진행되면서 Ar⁺의 충돌에 의해 Sr과 O의 결합이 깨어지기 때문이다.

그림 6은 Ar/Cl₂/CHF₃ 가스를 20/14/2의 비율로 2분, 4분 식각한 SBT 박막의 표면을 XPS 분석하여 Bi 4f 영역만 확대 한 것이다. Bi는 소량의 CHF₃ 가

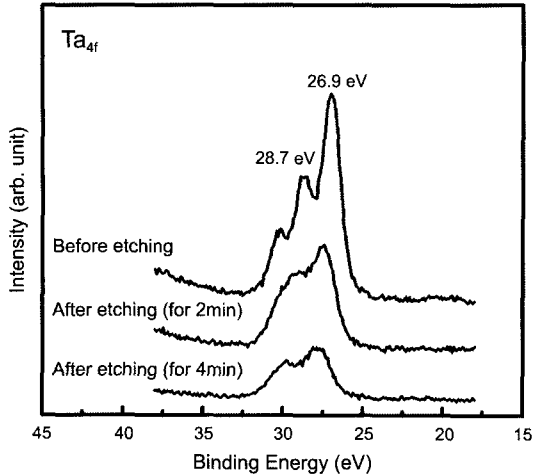


Fig. 7. Ta4f, narrow scan spectra of SBT surface. Before and after etching in Ar/Cl₂/CHF₃=20/14/2 plasma. (ICP power: 700 W, CCP power: 200 W).

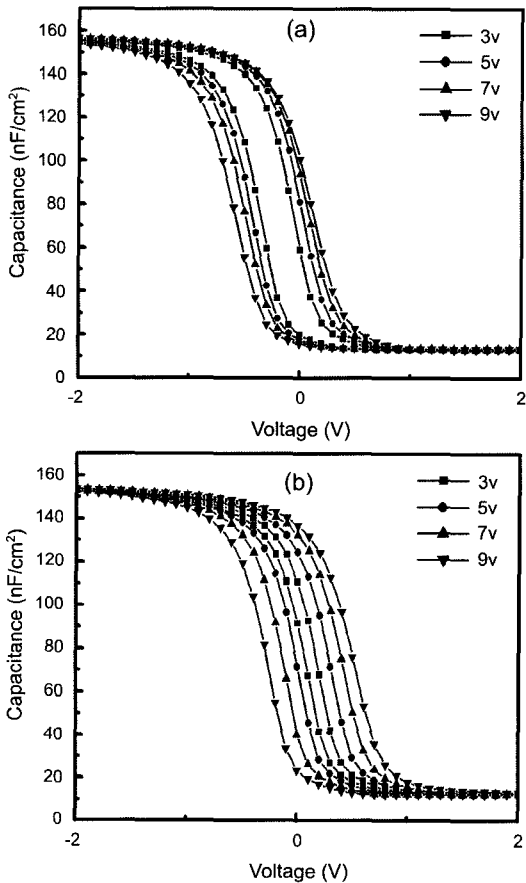


Fig. 8. Capacitance-voltage curves of SBT thin films on Si substrate. (a) as-deposited and (b) after etching for 4 min 30 sec with Ar/Cl₂/CHF₃=20/14/2.

스와 반응하고 Ar 이온의 충돌에 의해 제거되었기 때문에 Sr 피크에서와는 달리 Bi 피크는 보이지 않는다. 그림 7은 Ar/Cl₂/CHF₃ 가스를 20/14/2의 비율로 2분, 4분 식각한 SBT 박막의 표면을 XPS 분석하여 Ta 4f 영역만 확대 한 것이다. Ta(4f_{7/2})-O와 Ta(4f_{5/2})-O 결합력은 그림에서와 같이 각각 26.9와 28.7 eV로 나타났다. Sr3d, Bi4f, Ta4f의 XPS 데이터는 상대적인 원자비의 경향과 잘 부합되고, CHF₃ 가스의 첨가로 Sr과 Ta의 제거에 더 효과적이었음을 보여주고 있다.

SBT 박막의 식각전과 후의 전기적 특성을 측정한 자료를 그림 8에 나타내었다. SBT의 식각전 C-V 특성(그림 8-(a))은 일반 강유전체의 잔류분극의 영향으로 인가 전압에 따라 증가하는 모습을 나타내고 있다. SBT 박막을 ICP-RIE 장비로 Ar/Cl₂/CHF₃(20/14/2) 가스비율로 4분 30초간 건식식각을 한 후 C-V 특성을 그림 8-(b)에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 식각한 후에도 C-V 특성값에 대한 뚜렷한 변화를 발견할 수 없어서 강유전체의 전기적 열화현상은 나타나지 않았다.

4. 결 론

SrBi₂Ta₂O₉로 MFS 캐패시터를 제작하여 ICP-RIE 식각 장비를 이용하여 건식식각을 하였다. 이 때 Pt 상부전극은 Ar/Cl₂/CHF₃를 각각 20/2/2 sccm, ICP 700W, CCP 200W로 1분 30초간 식각하여 PR의 손상을 최소화 하고, SBT 박막은 Ar/Cl₂/CHF₃를 각각 20/14/2 sccm, ICP 전력을 700 W, 600 W, 500 W으로, CCP 전력을 200 W, 150 W, 100 W, 50 W로 식각 하면서 식각율을 조사하였다. SBT 박막의 최고 식각율은 ICP 700 W, CCP 200 W 조건에서 900 Å/min으로 상당히 좋은 값을 얻을 수 있었다. 또한 XPS 분석을 통하여 CHF₃가스를 첨가한 결과 Sr과 Ta의 제거에 효과가 있음을 알 수 있었다. SBT 박막의 강유전성 특성을 보여주는 C-V 곡선의 이력현상의 경우 건식식각 후 열화가 일어나지 않았다. 이러한 강유전체의 건식식각 특성은 향후 단일 트랜지스터 형태의 강유전체 메모리 소자 제작에 직접 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구과제(97-0300-0601-3)의 지원을 받아 이루어진 것입니다.

참고문헌

1. D., G.F. and I., A.F, "Ferroelectric Memory: On The Brink of Breaking Through," IEEE circuits & devices, 17(1), 20 (2001).
2. Y. T. Kim and D. S. Shin, "Memory window of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/CeO₂/SiO₂/Si structure for metal ferroelectric insulator semiconductor field effect transistor," Appl. Phys. Lett. 71(24), 3507 (1997).
3. D.S. Shin, Ho Nyung Lee, Yong Tae Kim, In Hoon Choi, and Byong Ho Kim, "Electrical properties of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/CeO₂/SiO₂/Si structure for non destructive read out memory," Jpn. J. Appl. Phys. 37, 4373 (1998).
4. 황광명, 이창우, 김성일, 김용태, 권영석, 심선일, "SrBi₂Ta₂O₉ 박막에 있어서 Ar/Cl₂ 가스의 비율 및 RF/DC Power Density의 변화에 따른 수직 식각의 특성연구," 마이크로전자 및 패키징 학회지, 8(3), 49 (2001).
5. J. Scott and C.A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories", Science, 246, 1400 (1989)
6. S.B. Desu and W. Pan, "Reactive ion etching of ferroelectric SrBi₂Ta_xNb_{2-x}O₉ thin film." Appl. Phys. Lett. 68(4), 566 (1996).
7. 이병기, 김남훈, 장윤성, 김경섭, 김창일, 장의구, "유도 결합 Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마를 이용한 CeO₂ 박막 식각 후 표면반응," 마이크로전자 및 패키징 학회지, 9(2), 27 (2002).