

고밀도 플라즈마를 이용한 SBT의 식각 특성

Etching Characteristics of SBT Thin Film in High Density Plasma

김동표*, 이원재**, 유병곤**, 김창일*

(Dong-Pyo Kim, Won-Jae Lee, Byung-Gon Yu, Chang-Il Kim)

Abstract

SrBi₂Ta₂O₉(SBT) thin films were etched in Ar/SF₆ and Ar/CHF₃ gas plasma using magnetically enhanced inductively coupled plasma(MEICP) system. The etch rates of SBT thin film were 1500Å/min in SF₆/Ar and 1650 Å/min in Ar/CHF₃ at a rf power of 600W, a dc-bias voltage of -150V, a chamber pressure of 10 mTorr. In order to examine the chemical reactions on the etched SBT thin film surface, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS) were examined. In etching SBT thin film with F-base gas plasma, M(Sr, Bi, Ta)-O bonds are broken by Ar ion bombardment and form SrF and TaF₂ by chemical reaction with F. SrF and TaF₂ are removed more easily by Ar ion bombardment.

Key Words(중요용어) : 강유전체 메모리, SF₆, CHF₃, XPS, SIMS

1. 서론

21 세기의 디지털 멀티미디어 시대를 맞이하여 전자화폐, 비접촉식 지하철 카드, 전자 주민 카드와 같은 IC 카드 분야와 하드디스크와 디지털 카메라의 메모리 카드 등의 미디어 저장 장치 분야를 포함한 다양한 분야에서 많은 양의 정보를 저장 할 수 있는 고속, 저전력, 대용량의 메모리가 필요하게 되었다. 그러므로, 스위칭 속도가 빠르고, 전원 없이도 정보를 저장 할 수 있고, 쓰기 횟수의 제한이 없고, 고밀도의 집적이 가능하며, 저전력의 특성을 가지는 비휘발성 강유전체 기억소자의 개발이 활발하게 진행되어 왔다. 강유전체 재료로는 PZT, SBT, BLT

등이 연구되고 있다. 이들 박막 중에서 PZT는 분극의 크기는 SBT 보다 크지만, 반복 피로 특성이 나쁘고, 환경문제 때문에 Pb의 상용에 제한을 받을 수 있다. 그러나, SBT 박막은 박막의 반복 피로특성(fatigue)이 우수하고, 낮은 동작 전압에서 동작하는 장점 때문에 FRAM의 강유전체 재료로서 크게 각광을 받고 있다. SBT 박막의 형성 기술이 발전하여 안정된 SBT 박막의 제작이 가능하게 되었다. 그러나, SBT 박막 및 전극 재료의 건식 식각의 개발이 초보적인 단계에 머물고 있으므로, 건식 식각 기술의 확보가 시급한 실정이다. 빠른 식각 속도, 감광막(photoresist)을 마스크 재료로 사용하고, 수직 형상과 식각 부산물이 없는 고밀도 플라즈마를 이용한 건식 식각기술의 확보가 절실히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 MEICP 식각장비를 이용하여 SBT 박막의 식각 특성을 관찰하였다. SF₆/Ar와 CHF₃/Ar 가스 플라즈마를 이용하여 SBT 박막을

* 중앙대학교 전기전자공학부
서울시 동작구 흑석동 221
(E-mail : dpkim@ms.cau.ac.kr)

** 한국전자통신연구소

식각하였고, 식각 가스와 SBT 박막 표면의 화학 반응의 변화를 살펴보기 위하여 XPS 와 SIMS 분석 결과를 비교 검토하였다.

2. 실험방법

SBT 박막의 식각 특성을 연구하기 위하여, SBT 박막은 SF₆/Ar와 CHF₃/Ar 가스 플라즈마와 MEICP 식각 장비를 이용하여 식각 되었다. 2000 G의 영구자석 4쌍이 chamber 측벽에 위치하고 있고, 플라즈마의 발생과 dc-self bias를 위하여 13.56 MHz의 rf가 상·하부의 전극에 각각 인가 되었다. SBT 박막 식각은 SF₆/Ar와 CHF₃/Ar의 가스 혼합비를 변화하면서 수행하였다. 다른 식각 공정 변수는 600 W의 rf power, -150 V의 dc-bias 전압, 10 mTorr의 반응로의 압력으로 고정하였다. 각각의 가스 혼합비에 대한 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 SiO₂와 PR에 대한 선택비를 측정하였다. 식각된 SBT 박막 표면에서의 화학 반응의 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS로 수행하였다. 에너지원으로는 250 W Al Kα (1486.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 Ep=20 eV로 수행하였다. XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 CAMECA IMS6F SIMS로 질량 분석을 수행하였다. SIMS의 광원으로는 1.11 kV와 10.68~10.92 nA의 Cs⁺ 이온이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 식각 속도

그림 1은 SF₆/(SF₆+Ar)와 (CHF₃)/(Ar+CHF₃)의 가스 혼합비를 변화하면서 SBT 박막의 식각 속도와 SBT 박막에 대한 SiO₂와 PR의 식각 선택비를 나타내고 있다. SF₆/(SF₆+Ar)=0.1인 경우에, SBT의 식각 속도는 1500Å/min이고, PR의 식각 선택비는 0.48이었고, SiO₂의 선택비는 0.62이었다. 또, CHF₃/(CHF₃+Ar)=0.1인 경우에, SBT의 식각 속도는 1650Å/min이고, PR의 식각 선택비는 0.94이었고, SiO₂의 선택비는 0.92이었다. 그림 1(a)와 (b)에 나타난 것과 같이 SF₆/(SF₆+Ar)=0.1와 CHF₃/(CHF₃+Ar)=0.1에서 최대 식각 속도를 얻었다. 이후 각각 SF₆와 CHF₃ 가스량이 증가함에 따라 SBT의 식각 속도가 감소하였다. 따라서 SBT 박막을 식각 하는데 있어서 Ar

이온 충돌과 F 라디칼과의 화학 반응에 의하여 식각 된다고 판단된다. SBT 박막에 대한 SiO₂와 PR의 식각 선택비를 살펴보면, SBT에 대한 SiO₂와 PR의 식각 선택비는 모두 감소하였다. 이는 SiO₂와 PR은 F 라디칼과의 화학 반응에 의하여 빠르게 식각 되기 때문이라 판단된다.

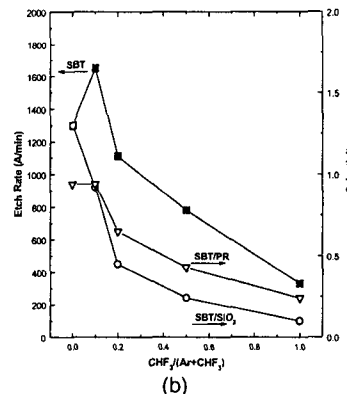
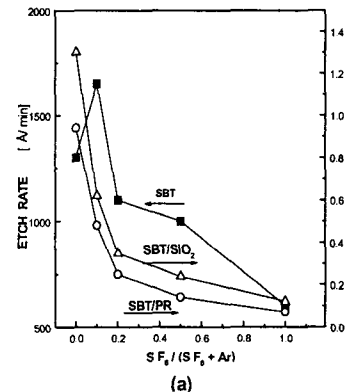


그림 1. (a) SF₆/Ar (b) CHF₃/Ar 가스 혼합비에 대한 SBT의 식각 속도 변화와 PR과 SiO₂에 대한 식각 선택비의 변화. 코일 rf power 600 W, dc-bias 전압 -150 V, 반응로의 압력 10 mTorr.

3.2 OES 분석결과

SF₆와 CHF₃ 가스 첨가에 따라 SBT, SiO₂, PR 박막의 식각 특성을 이해하기 위해서 OES를 이용하여 SF₆/Ar와 CHF₃/Ar 플라즈마 특성을 분석하였다. 그림 2는 OES를 이용하여 플라즈마에 SF₆와 CHF₃ 가스 첨가 첨가량에 따른 Ar 이온과 F의 라디칼의 상대적인 밀도를 구한 결과이다. 그림 2에

나타난 것과 같이 SF₆와 CHF₃ 가스를 각각 50 % 까지 첨가하였을 때까지 F 라디칼 밀도는 증가한다. Ar 이온이 SF₆와 CHF₃으로부터 F 라디칼이 해리 되는데 도움을 준다고 사료된다. 그러나, SF₆와 CHF₃를 각각 50 %이상 첨가하였을 때는 SF₆와 CHF₃에 비해 상대적으로 Ar의 양이 적어지기 때문에 충분히 해리 시키지 못하여 F 라디칼이 감소한다고 판단된다. 앞에서 고찰한 바와 같이 Ar 이온 라디칼의 밀도가 높아질수록 SBT 박막의 식각률이 증가하고, F이 10% 첨가 되었을 때 최대 식각 속도를 얻었다. 이는 Bi, Sr, Ta, O와 F 라디칼 사이에 화학적 반응이 존재하여 SBT 박막 식각에 도움이 되기 때문이다.

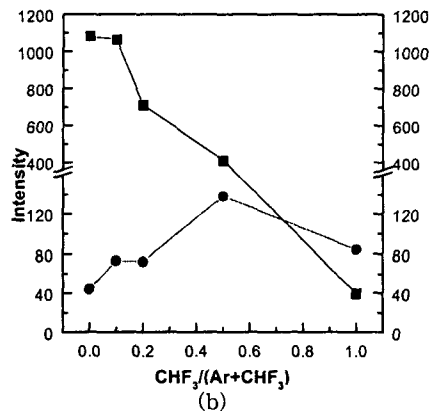
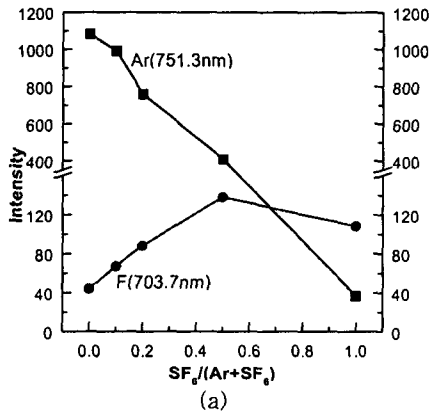
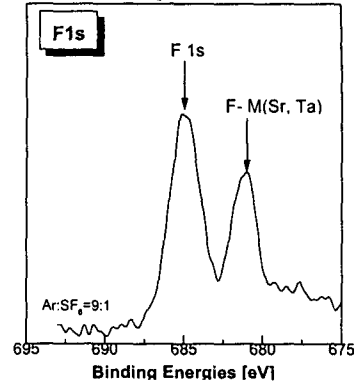


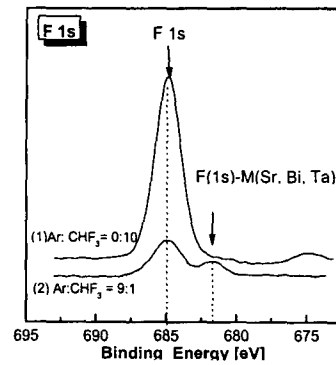
그림 2. (a) SF₆/Ar (b) CHF₃/Ar 가스플라즈마의 가스혼합비에 대한 OES 분석 결과. 코일 rf power 600 W, dc-bias 전압 -150 V, 반응로의 압력 10 mTorr.

3.3 XPS 분석결과

그림 3은 (a) SF₆/(SF₆+Ar)=0.1 (b)CHF₃/(Ar+CHF₃)=0.1 가스 혼합비에서 식각 한 시료에서 추출한 F 1s 피크의 narrow spectrum이다.



(a)



(b)

그림 3 (a) SF₆/(Ar+SF₆) (b) CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따라 식각된 SBT 박막 표면에서 F 1s 의 XPS narrow scan 스펙트럼

그림 3(a)와 (b)를 살펴보면, 화학 반응을 하지 않은 F 1s 피크는 685 eV의 결합 에너지에서 관찰되었고, F 1s 피크보다 약 5eV 작은 결합 에너지에서 새로운 피크가 관찰되었다. 이 피크는 SBT 내의 금속원소와의 결합에 의한 피크이다. 그림 3(b)의 CHF₃ 100 % 조건에서는 이러한 결합이 거의 나타나고 있지 않다. 위 결과들로부터, SF₆와 CHF₃ 가스 첨가에 의한 F-M(Sr, Bi, Ta)의 결합은 SBT 박막 식각시, Ar 이온의 충격에 의해 O-M(Sr, Bi, Ta)의 결합이 깨어진 후에 대부분 가능하며, Ar 이온의 충격이 없는 조건에서는 F-M(Sr, Bi, Ta)의 결합이 어려움을 알 수 있다. 또한 F-M(Sr, Bi, Ta) 화합물은 Ar 이온의 충격에 의해 O-M(Sr, Bi, Ta) 상태의

화합물보다 쉽게 스퍼터 됨을 예상할 수 있다.

3.4 질량분석결과

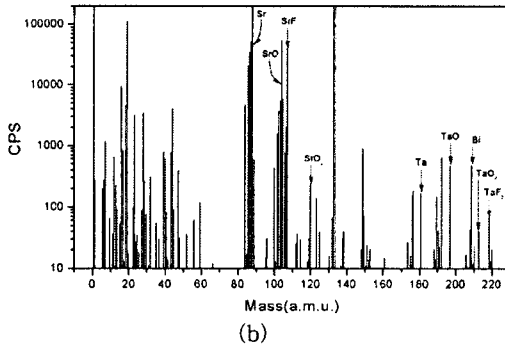
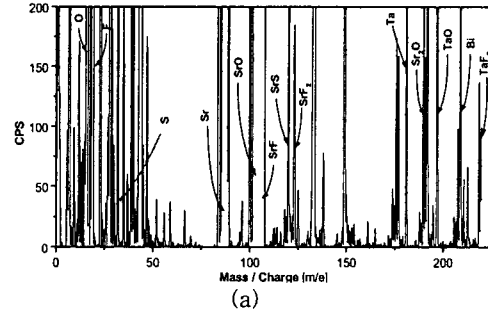


그림 4. SIMS를 이용한 질량 분석 결과. (a) $SF_6/(Ar+SF_6)=0.1$ (b) $CHF_3/(Ar+CHF_3)=0.1$

그림 4는 각각 $SF_6/(Ar+SF_6)=0.1$ 와 $CHF_3/(Ar+CHF_3)=0.1$ 가스 플라즈마로 식각 한 시료에서 추출한 질량분석 결과를 나내고 있다. 그림 4의 (a)와 (b)에서 모두 SrF와 TaF₂가 점출 되었다. 이는 XPS 분석결과에서 관찰한 것과 같이 Sr과 Ta이 F과 반응하고 있음을 검증하였다.

4. 결론

본 논문에서는 SBT 박막의 식각 특성을 연구하기 위하여, SBT 박막을 MEICP 식각장비를 사용하여 SF_6/Ar 와 CHF_3/Ar 가스 플라즈마로 식각 하였다. 0.1의 $SF_6/(SF_6+Ar)$ 가스 플라즈마로 식각 하였을 때, 최대 식각 속도는 1500 Å/min 이었고, 이때 SBT 박막에 대한 PR의 식각 선택비가 0.48 이었고, SiO_2 의 식각 선택비는 0.69 이었다. 0.1의 $CHF_3/(CHF_3+Ar)$ 가스 플라즈마로 식각 하였을 때, 최대 식각 속도는 1650 Å/min 이었고, 이때 SBT 박막에 대한 PR의 식각 선택비가 0.94 이었고, SiO_2 의 식각 선택비는 0.92 이었다.

SBT 박막의 식각에 있어서 Ar 이온의 충격 효과는 가장 큰 영향을 미치며, SBT 표면은 Ar 이온에 의해 금속원자와 산소원자간의 복잡한 결합이 깨어져 M(Sr, Bi, Ta)-O의 형태로 떨어져나간다. 그러나, 금속-산소 결합보다 금속-불소의 결합 즉, M(Sr, Bi, Ta)-F의 결합이 있을 때, 그 스퍼터링 효과는 더 큰 것으로 추정된다. 그리고, CHF_3 가스를 이용하였을 때 SF_6 보다 식각 속도가 빠른 것은 Ar 이온 충격에 의해 깨어진 O 원자가 C와 결합하여 C-O 결합으로 O원자가 효과적으로 제거 되기 때문이라 사료된다.

참고 문헌

- [1] 서정우, 이원재, 유병곤, 장의구, 김창일, "Ar/ CHF_3 플라즈마를 이용한 SBT 박막에 대한 식각 메커니즘 연구", 전기전자재료학회논문지, 제 13권 3호, pp 183-187, 2000.
- [2] Peter Zurcher, Robert E. Jones, Peir Y. Chu, Deborah J. Taylor, Bruce E. White, Jr., Sufi Zafar, Bo Jiang, Yeong-Jih Tom Lii, and Sherry J. Gillespie, "Ferroelectric Nonvolatile Memory Technology: Applications and Integration Challenges", IEEE Transactions on Components, Packing and Manufacturing Technology A, 20(2), pp 175-181, 1997.
- [3] Seshu B. Desu and Wei Pan, "Reactive etching of ferroelectric $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films", Appl. Phys. Lett. 68(4), pp. 566-568, 1996.
- [4] Seung-Bum Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, Geun-Young Yeom, "Study on Surface Reaction (Ba,Sr) TiO_3 Thin Films by High Density Plasma Etching", J. Vac. Sci. Technol. A, 17(4). Jul/Aug. pp 2156-2161, 1999.
- [5] Brian Champman, "Glow Discharge Process, Wiley inter science, New York, 1980.