

강유전체 박막의 식각 기술 동향



· 임규태 ·
중앙대
전자전기공학부 석사과정



· 김동표 ·
중앙대
전자전기공학부 박사과정



· 김창일 ·
중앙대
전자전기공학부 부교수

1. 서론

21세기 멀티미디어 사회에 접어들면서 각종 정보의 디지털화가 가속되어 비휘발성 메모리의 주요 응용 분야인 휴대정보단말 기기와 디지털 가전 시장의 성장이 두드러지고 있다. 따라서 비휘발성 메모리의 수요 확대는 당분간 지속될 것으로 전망된다. 비휘발성 메모리에는 EPROM, EEPROM, 플래쉬 메모리, 강유전체 메모리 (FRAM; ferroelectric random access memory) 등이 있다 [1].

최근 플래쉬 메모리의 집적도의 한계와 디지털 융합의 중요성이 강조되면서 기존 반도체의 기능을 통합한 차세대 메모리인 FRAM에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. FRAM은 종전 실리콘 대신 전기적 절연체의 일종인 강유전체를 응용한 제품으로 전원공급이 중단되면 기억된 데이터가 모두 사라지는 DRAM과는 달리 전원이 꺼져도 데이터가 그대로 남아있을 뿐만 아니라 마음대로 내용을 기록·수정·보관할 수 있다. 또 공정이 단순해 제조원가가 낮고, 기존 라인을 그대로 사용할 수 있어 가격경쟁력이 뛰어나다. 차세대 메모리인 강유전체 메모리는 현재 널리 쓰이는 대용량의 DRAM, 고속동작의 SRAM (static RAM), 비휘발성의 플래시메모리를 대체 할

수 있는 차세대 메모리로 개발되고 있다.

삼성전자와 하이닉스 등 국내 반도체업체를 포함해 인텔·AMD·텍사스인스트루먼트(TI)·모토로라·램트론·롬·후지쯔·마쓰시타·도시바·ST 마이크로·시메트릭스 등 해외 주요 반도체업체들도 관련 기술개발 및 제품 상용화를 위하여 많은 연구를 수행하고 있으며, 2001년 미국 특허청의 특허 등록 건수를 살펴보면, 이중 강유전체 메모리의 특허가 1200여건에 달한다.

강유전체 메모리를 제작하기 위하여서는 강유전체 재료 기술 및 반도체 제조 공정 기술이 필요하고, 강유전체 재료 기술에는 유기금속물 합성기술, 박막 증착기술, 열처리 기술등이 필요하고, 반도체 공정 기술에는 CMOS 소자 기술, 사진 식각 기술 등이 필수적이다[2, 3].

강유전체 재료로는 PZT와 Bi계열의 SBT($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)과 BLT($[\text{Bi},\text{La}]\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 물질에 대한 연구가 진행되고 있으며, 또한 비파괴 FRAM 응용을 위하여 YMnO_3 와 CeO_2 등에 대한 연구도 진행되고 있다.

FRAM 분야에 대한 한국의 기술은 학계 및 업계의 개발노력으로 강유전체 재료 기술 분야에서 상당한 수준에 올라있다. 서울대 노태원 교수팀은 BLT계열의 새로운 강유전체 물질을 개발하였고 [4], 포항공

대 장현명 교수팀은 백금 전극상에서 제작한 PLT 계열을 이용해 신호전달 정확도가 높고 1000억회 반복되는 쓰기 및 읽기 동작에도 정보가 손실되지 않는 박막을 개발하는 데 성공하였다[5].

그러나, 현재 강유전체 메모리의 집적도는 DRAM이나 플래시 메모리에 비하여 현저하게 떨어지고 있다. 그 이유는 강유전체 박막의 식각 공정에 관여하는 물리 화학반응이 복잡하여 식각 메커니즘에 대한 연구가 Si이나 SiO₂에 비하여 잘 알려져 있지 않으며, 특히 강유전체 금속-할로젠 식각 부산물의 녹는점과 끓는점 높고, 각 구성 물질들의 스퍼터링 효율의 차이가 있으므로, 식각 공정 중 플라즈마에 노출된 박막 표면의 화학조성이 변하게 되어, 강유전 특성의 열화가 발생하여 식각 공정 후 강유전체 메모리의 성능을 저하시키기 때문이다.

2. 고집적 강유전체 메모리 개발

FeRAM은 신뢰성 확보의 한계로 외국 반도체 업체들 일부가 256K 강유전체 메모리를 상용화한 데 반해 국내 반도체 업체인 삼성전자와 하이닉스, 그리고 미국의 텍사스인스트루먼트(TI)는 휴대정보기기에 내장할 수 있는 1Mb급 이상의 고집적 강유전체 메모리를 개발하였다.

◇ 텍사스인스트루먼트(TI)

텍사스인스트루먼트(TI)는 이동전화단말기·PDA 등 휴대정보기기에 내장할 수 있는 64Mb급 FRAM을 개발하였고, TI는 셀 면적을 최소화하기 위해 1트랜지스터-1커패시터(1T-1C) 구조에 커패시터 내장(capacitor-on-plug) 기술을 적용하여 셀당 크기가 0.54 μm^2 으로 줄었고, 반대로 용량은 64Mb로 크게 향상시켰다. 또한 기존 0.13 μm 급 표준 상보성금속산화막반도체(CMOS) 공정에 두개의 마스크만 추가, EEPROM이나 플래시메모리보다 제조비용을 저하시켰고, 이를 90nm 공정으로 미세화하여 크기를 0.35 μm 이하로 줄이기 위한 연구를 진행하고 있다.

◇삼성전자

삼성전자가 개발한 4Mb FRAM은 DRAM, SRAM,

플래시메모리 각각의 단점을 보완하고 장점을 결합한 것으로 3.0V의 저전압 작동, 80ns의 고속작동, 비휘발성 등의 특성을 갖췄으며 강유전체보호 기술, 일체식각 기술, 초박막 강유전체 기술로 셀 크기를 0.94 μm^2 로 낮췄다. 삼성전자는 또 32Mb, 64Mb 후속 제품을 상용화하여 대용량 S램과 플래시메모리 등으로 이동통신 분야에 응용되는 메모리의 연구를 활발하게 진행하고 있다.

◇하이닉스반도체

하이닉스는 1Mb FRAM 제품에 0.35 μm 의 미세가공 기술을 적용했으며 3~5V의 동작전압으로 100ns로 고속 동작하며, 1T/1C 구조를 적용하여 칩 크기를 줄였으며, 강유전체 물질로 SBT와 하이닉스가 자체 개발한 신물질을 사용하였다. 하이닉스는 FRAM 제품이 차세대 이동통신기기 및 스마트카드용으로 수요가 늘어날 것으로 보고 연구개발을 지속적으로 강화할 방침이다.

3. 강유전체 박막 식각 공정 시 고려사항

강유전체 박막의 건식 식각 기술의 개발은 식각 가스 및 식각 물질의 표면 반응 및 이에 미치는 이온의 물리적 충돌 효과에 기초를 두고 있다. 첫째, 강유전체 구성 원소와 반응하여 식각이 용이한 가스의 선정이 우선되어야 한다. 일반적으로 반응성이 우수하여 대부분의 식각공정에 이용되고 있는 가스로는 F, Cl, Br, I 등으로 이루어진 할로젠족 화합물이다. 강유전체 박막 구성 원소와 결합하여 형성되는 할로젠 화합물들은 녹는점과 끓는점이 매우 높기 때문에 이 식각 부산물의 형성을 억제 할 수 있는 식각 가스의 개발이 필요하다. 둘째, 강유전체 박막 구성 원소와 결합하는 할로젠 화합물을 식각 표면에서 이탈시키기 위해서는 이온 충돌에 의한 물리적 식각이 부가되어야 함을 예측할 수 있다. 따라서 식각 변수들과 플라즈마 특성과의 상관 관계를 참고로 하여 강유전체 및 전극 물질의 식각시 표면에서 이탈되는 비휘발성 식각 부산물을 효과적으로 제거하기 위하여 공정압력이 저압이며 이온에너지가 높은 플라즈마 식각 공정의 개발과 이온 충돌에 의한 손상을 감소시

킬 수 새로운 플라즈마원에 대한 개발이 필요하다. 셋째, 플라즈마 식각후 발생하는 식각 부산물의 휘발성이 매우 낮으므로 식각 반응로의 표면에 부착되어 반응로의 clean 공정이 어렵게 된다. 그러므로 식각 잔류물을 감소시키고, 반응로의 clean 공정을 고려하여 낮은 압력과 높은 유량의 흐름을 가지는 식각 공정의 개발이 필요하다. 넷째, 강유전체 박막의 식각 공정의 개발을 위하여서는 식각 공정 중 발생하는 강유전체 물질의 조성을 변화를 일으키고, 절연성인 막질이 전도성으로 변화되어 강유전체 특성을 잃어버리는 결과가 초래된다. 강유전체 물질에 따라 다소 차이는 보이지만, 이러한 손상된 막질에 의한 강유전체 특성의 열화는 공통적으로 발생하고 있다. 이러한 문제들로 인해 강유전체 특성이 열화되거나 특성의 균일도가 훼손되어 제품화에 어려움을 겪고 있기 때문에 플라즈마 손상을 줄일 수 있는 식각 공정의 개발과 식각 후 플라즈마 손상을 회복할 수 있는 공정에 대한 개발이 필요하다[6,7]. 마지막으로, 금속 전극 물질의 식각시 금속 전극 물질이 강유전체 박막의 측벽에 재흡착되어 커패시터의 특성을 손실하게 된다. 그러므로 금속 전극과 강유전체 물질의 식각 시 재흡착을 방지할 수 있는 공정의 개발이 필요하다.

4. 강유전체 박막의 건식 식각

4.1 PZT 박막의 식각

PZT 박막은 높은 잔류분극 값과 박막 제작의 용이성 때문에 가장 먼저 FRAM에 응용하기 위하여 개발되었으며, PZT 박막의 식각 메커니즘과 플라즈마 손상에 관한 논문이 가장 많이 발표되었다. FRAM의 적용을 위한 PZT 박막의 식각 공정을 살펴보면, S. Yokoyama 등이 고밀도 ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마와 $Cl_2(30)/Ar(70)$ 식각가스를 이용하여 $300^\circ C$ 이상의 높은 기판온도에서 PZT/Pt/Ti/TiN/Ti 구조를 식각하였다. 온도를 높임으로써 휘발성 할로젠화 금속인 식각 부산물을 얻을 수 있었고, SOG(spin on glass)를 마스크로 사용하여 $1200 \text{ \AA}/\text{min}$ 정도의 식각속도를 얻었고, 80° 이상의 식각 단면을 얻었으며, 식각 부산물은 산성 용액으로 제거하였다

[8]. H. Mace 등은 고밀도 DECR과 CF_4/Cl_2 와 CF_2Cl_2 식각 가스를 이용하여 식각한 실험에서 20%의 Cl_2/CF_4 조건에서 $1650 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 최대 식각 속도를 얻었다. 이는 TiF_4 와 ZrF_4 의 휘발성이 $TiCl_4$ 나 $ZrCl_4$ 보다 강하기 때문이라고 설명하고 있다[9]. 이준기 등은 ICP와 $Cl_2/C_2F_4/Ar$ 를 이용한 식각 실험에서 TEM을 이용하여 손상된 깊이를 측정한 결과 10nm 이내였음을 밝혔고, 이 손상된 층은 화학적 식각을 통하여 제거할 수 있었다고 보고하였다[10]. N. Ikegami 등은 PZT 박막의 식각 메커니즘의 규명을 위하여 헬리콘 웨이브 플라즈마(helicon wave plasma) 와 ECR 을 이용하여 BCl_3/Cl_2 가스 혼합비에 따른 식각 형상의 변화와 이온 충격에 의한 표면의 구조적 변화를 분석하였다. BCl_3/Cl_2 의 가스 혼합에 따라 $1700\sim 2400 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 식각속도를 나타내었고 마스크인 감광막과의 식각 선택비는 $8.4\sim 0.69$ 이었다[11]. S. B. Desu 등은 RIE(reactive ion etching) 시스템과 $Ar/CHClCF_3$ 혼합 가스를 이용한 실험에서 히스테리시스 곡선의 오른쪽 이동의 원인은 이온이 상부 Pt와 PZT 사이에 축적되어 내부 전계를 형성하기 때문이고, 증가된 누설 전류밀도는 $400^\circ C$ 에서 30분간 열처리함으로써 회복시킬 수 있었다[11]. C. W. Chung 등은 ICP(inductively coupled plasma) 장비를 이용하여 $Cl_2/C_2F_4/Ar$ 가스를 통해 PZT막과 Pt/RuOx막을 식각한 실험에서 $700\sim 1400 \text{ \AA}/\text{min}$ 식각속도를 얻었으며, 감광막과 PZT막의 식각 선택비는 $0.5 : 1$ 로 극히 낮았다. 그러나, 잔류막의 생성이 없는 깨끗한 패턴과 70° 이상의 양호한 식각 단면을 얻었다[12,13]. M. Bale 등은 ECR과 SF_6 를 이용한 식각 실험에서 $1200 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 식각 속도를 얻었으며, RF power와 압력의 변화에 대한 식각 속도의 변화를 관찰한 결과 이온에 의한 식각이 우세함을 확인하였다[14]. Y. Y. Lin 등은 MERIE(magnetically enhanced RIE)와 CHF_3 를 이용한 식각 실험에서 XPS를 이용하여 PZT 박막의 표면의 화학 반응을 관찰하였다. XPS 분석결과 PbF_2 , ZrF_2 와 폴리머가 식각 후 박막의 표면에서 관찰되었고, PbF_2 의 효과적인 제거가 PZT의 식각속도를 향상시킬 수 있는 요소라고 보고하였다[15-16]. 이영준 등은 Cl_2/Ar 혼합가스와 ICP와 MEICP(magnetically enhanced ICP)를 사용한 비교 실험에서 90%의 Cl_2/Ar 혼합가스에

서 최대 식각 속도를 얻었고, MEICP의 식각 속도가 ICP의 식각 속도보다 높았는데 이는 Cl 라디칼 증가에 의한 화학반응의 증가와 Cl_2^+ 이온 밀도의 증가에 의한 물리적 식각의 증가 때문이라고 보고하였다 [17]. 안태현 등은 ICP 장비와 Ar/Cl₂/BCl₃ 가스로 식각한 실험에서 1000~2400 Å/min의 식각 속도와 감광막과 PZT 막의 식각 선택비는 0.8:1 이었고, 식각 형상의 기울기는 80° 이상이었다 [18]. 정진기 등은 Cl₂/CF₄ 혼합가스와 ICP 플라즈마를 이용한 식각 실험에서 Cl₂(90%)/CF₄ 가스 혼합비에서 최대 식각 속도를 얻을 수 있었고, Pt에 대한 선택비는 CF₄에서 보다 높았다. 측벽의 잔류물은 Cl₂/CF₄가 CF₄보다 적었으며, 식각 형상은 낮은 압력과 높은 바이어스 전압 조건에서 급격한 경사를 가지는 것을 관찰하였다 [19]. 강명구 등은 CF₄/Cl₂/Ar 혼합가스와 ICP를 이용한 식각 실험에서 30% CF₄가 Cl₂(80%)/Ar 혼합가스에 첨가되었을 때 Cl 라디칼의 밀도가 증가하여 PZT의 식각 속도가 향상되었고, P-E 히스테리시스 곡선의 변화와 XRD 분석을 통하여 O₂ 열처리를 통하여 식각 손상을 회복시킬 수 있다고 보고하였다 [20]. HBr/Ar 혼합가스와 ICP를 이용한 식각 실험에서 RF power와 DC 바이어스 전압을 증가시키기에 따라 식각 속도 및 비등방성은 향상되었고, 최대 식각 속도 900 Å/min을 얻었고, 식각 형상은 70° 이었다고 보고하였다 [21].

이상우 등은 CF₄/Cl₂/O₂/Ar 혼합가스를 이용한 식각 실험에서 그림 1과 같이 70° 이상의 식각 형상을 얻었고, 식각 후 550°C의 O₂ 분위기에서 1분 동안 RTP

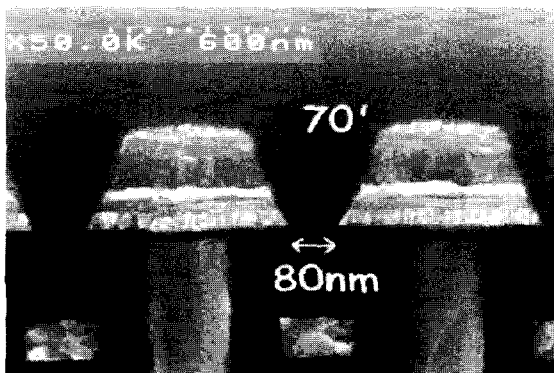


그림 1. PZT 박막을 이용한 32Mb 구조의 SEM 단면사진 [22].

처리를 통하여 PZT 박막 표면의 조성이 식각전의 시료와 같이 회복시킬 수 있었다 [22].

4.2 SBT 박막의 식각

Bi 층상구조를 가지는 SBT와 BLT는 BiO₂ 층을 가지고 있으므로, PZT와 비교하여 낮은 Pr값을 가지지만, fatigue 특성이 우수하여 SBT와 BLT 박막의 제조에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [1]. 그러나 이들 물질의 식각이 PZT보다 어렵기 때문에 아직까지 기본적인 식각 메커니즘에 관한 실험 정도도 PZT와 비교하여 거의 보고되고 있지 않다. SBT 박막의 식각 메커니즘은 RIE와 고밀도 플라즈마에서 Ar 이온의 스퍼터링에 의한 식각이 화학반응에 의한 식각보다 우세하다고 밝혀졌다. S. B. Desu 등에 의한 실험에서 RIE 장비와 CHCl₃/CF₄ 가스를 이용한 SBNT의 식각 실험에서 130 Å/min 정도의 식각률을 얻었으며, SF₆ 가스를 사용하여 120 Å/min의 식각률을 얻었고, Sr의 효과적인 제거가 SBNT의 식각 속도를 결정함을 보고하였다 [23]. Y. Maejima 등은 ECR과 Cl₂/Ar과 BCl₃/Ar을 이용한 식각 실험에서 각각 460 Å/min와 750 Å/min의 최대 식각 속도를 얻었으며, BCl₃/Ar 플라즈마에서 식각한 경우의 SBT의 식각 형상이 Cl₂/Ar 플라즈마에서 식각한 경우보다 경사도가 높았으나, 식각 손상은 BCl₃/Ar 플라즈마가 심각한 것으로 관찰되었으며, 그 이유는 BCl₃ 라디칼의 SBT내의 산소와의 반응에 의한 산소 공핍 때문이라고 보고하였다 [24]. 이원재 등은 RIE 식각 장치와 Ar/CF₄/Cl₂/O₂를 사용한 실험에서 280 Å/min의 식각 속도를 얻었고, Ar 플라즈마에서 식각한 경우 P-E 히스테리시스 곡선의 왜곡이 가장 심하였고, 700°C 이상의 O₂ 열처리에서 (Ar 또는 O₂)/CF₄/Cl₂ 플라즈마로 식각한 시료의 P-E 히스테리 곡선이 회복됨을 관찰하였고, O₂ 가스를 첨가시킴으로서 플라즈마 손상을 감소시킬 수 있다고 보고하였다 [25]. Asami 등은 SBT를 Ar이온으로 식각한 후 O₂ 열처리 한 실험을 통하여, 식각 후 SBT 내의 금속 Bi 양에 의하여 전기적 특성이 변함을 관찰하였고, O₂ 열처리 후 금속 Bi 양이 감소함에 따라 누설전류밀도가 감소하였다고 보고하였다 [26]. MEICP와 CHF₃/Ar와 CF₄/Ar 혼합가스를 이용한 식각 실험에서 각각 1650 Å/min이상의 높은

식각 속도와 80° 이상의 식각 형상을 획득하였다[27, 28], 이영준 등은 MEICP와 Cl₂/Ar 혼합가스를 이용한 식각 실험에서 850 Å/min 이상의 식각 속도를 얻었고, Cl₂에서의 식각 속도가 Ar 플라즈마의 식각속도보다 약 2배정도 빠르게 관찰되었다고 보고하였다[29]. Cl₂/NF₃/Ar 와 Cl₂/NF₃/O₂/Ar 플라즈마와 ICP 식각 장비를 이용한 SBT 박막의 식각 실험 결과에서 최대식각 속도 1600 Å/min를 얻었으며, P-E 히스테리시스 곡선과 XRD 분석 결과 Cl₂/NF₃/O₂/Ar 플라즈마에서 식각 된 시료의 손상이 최소였음을 보고하였다[30,31].

4.3 YMnO₃ 박막의 식각

YMnO₃는 하나의 분극축(c축)을 가지며 Bi나 Pb 같은 쉽게 실리콘 내로 확산되어 피로 현상을 야기하는 성분을 포함하고 있지 않아 실리콘 위에 직접 증착시킬 수 있으며 재산화가 쉽게 되지 않는 것이 장

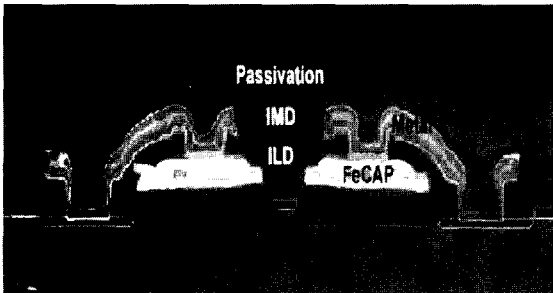


그림 2. SBT를 이용한 64Kb FRAM의 SEM 사진[32].

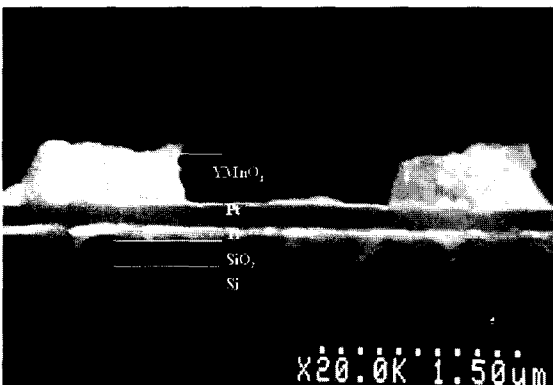


그림 3. YMnO₃ 박막의 SEM 단면 사진[37].

점이다. 또한 낮은 유전상수($\epsilon_r=20$)를 가지므로 강유전체 층에 큰 인가전압을 걸어줄 수 있어, MFISFET 구조의 고집적 강유전체 메모리에서 우수한 게이트 유전물질로써 최근 많은 연구가 이루어지고 있다[33, 34].

YMnO₃ 박막을 ICP장비와 Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따른 식각 결과에서 Cl₂(100%)/Ar 혼합가스인 조건에서 YMnO₃ 박막의 최대 식각률 285 Å/min를 얻었고, 이 때의 CeO₂, Y₂O₃, Pt 및 PR에 대한 YMnO₃ 박막의 선택비는 각각 2.85, 1.72, 0.45, 0.06이고, 식각 형상은 65° 라고 보고되었다. YMnO₃의 식각 메카니즘은 Cl 라디칼에 의한 화학적 식각이 주도적이라 보고하였다[35]. 또한 CF₄/Ar 혼합가스와 ICP를 이용한 식각 실험에서는 CF₄(20%)/Ar(80%)인 조건에서 180 Å/min의 최대 식각 속도를 얻었고, 이는 YMnO₃ 박막을 Cl₂/Ar의 식각 실험결과와 반대로 Ar 이온에 의한 물리적인 식각이 F 라디칼에 의한 화학적 식각에 비해 더욱 효과적으로 작용하기 때문인 것으로 발표하였다[36]. YMnO₃ 박막을 Ar/Cl₂ 가스에 CF₄ 가스 첨가비에 따라 ICP 식각 시스템을 이용하여 식각한 실험에서 YMnO₃ 박막의 최대 식각률은 Ar/Cl₂의 비가 2/8인 조건에서 300 Å/min 이었으며, 이때 Pt와 SiO₂의 선택비는 각각 0.33과 0.5이었다[37].

4.4 완충층 절연박막 재료의 건식 식각

MFISFET 구조는 실리콘 위에 강유전체 박막을 직접 형성하기가 어렵기 때문에, 신뢰성 있는 결과물들이 아직까지 없었다. 강유전체와 실리콘 기판사이에서 강유전체 박막의 원소가 실리콘 안으로 확산되어 실리콘 산화막과 같은 유전상수가 낮은 박막을 형성하여 강유전체 박막과 실리콘 사이의 계면 특성을 저하시키는 문제를 야기한다. 이러한 문제를 해결하기 위해서, 강유전체 박막과 실리콘 사이에 완충층을 절연층으로 사용하는 금속/강유전체/절연체/반도체 구조의 전계 효과 트랜지스터 (MFISFET : metal/ferroelectric/insulator/semiconductor field effect transistor)가 제안되어졌고 많은 연구가 되어지고 있다. 완충층 재료로는 Y₂O₃와 CeO₂가 고려되고 있다.

Y₂O₃ 박막을 Cl₂/Ar 혼합가스와 ICP 식각 장비를 이용하여 식각한 결과 보고에서 Cl₂(20%)/Ar(80%)인

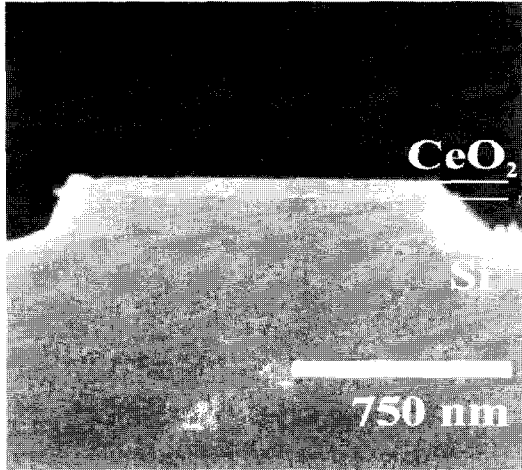


그림 4. CeO₂ 박막의 SEM 단면 사진[39].

혼합비에서 Y₂O₃ 박막의 최대 식각 속도 302 Å/min를 얻었고, Y₂O₃ 박막에 대한 YMnO₃의 식각 선택비는 2.4이었다. Y₂O₃ 박막은 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 강하게 작용함과 동시에 Cl 라디칼의 화학적 식각도움을 받아 식각 된다고 보고하였다[38].

CeO₂ 박막을 ICP로 Cl₂/Ar와 CF₄/Ar 가스 혼합비에 따라 식각 실험을 수행하였고, Cl₂(20%)/Ar(80%)인 조건에서 최대 식각 속도 230 Å/min를 얻었고, YMnO₃, SBT 및 Si에 대한 선택비는 각각 1.83, 0.26, 0.22였다[39]. 또한 ICP 장비와 Cl₂/CF₄/Ar 가스를 이용한 CeO₂ 박막의 최대 식각 속도는 Ar(80)/CF₄(20) 혼합 가스에 Cl₂ 첨가비가 10%인 조건에서 250 Å/min이었다. CeO₂ 박막의 최대 식각 속도를 얻을 수 있는 조건에서 SBT에 대한 CeO₂ 박막의 선택비는 0.38이었다. CeO₂ 박막도 Ar 이온에 의한 물리적 식각과 Cl과 F 식각종과의 반응에 의한 화학적 식각의 도움을 받아 식각 된다고 보고하였다 [40].

5. 결론

지금까지 발표된 강유전체 박막의 식각 연구 결과를 살펴보면, 먼저 강유전체 박막의 식각 메커니즘에 대한 연구를 통하여 식각 공정을 최적화 하고자 하였으나, 식각 공정 후 공간전하의 축적, 고 에너지를 가진 이온의 충격에 의한 박막 표면의 손상, 식각

부산물에 의한 박막 표면의 조성 변화 등과 같은 건식 식각 공정 중에 발생하는 플라즈마 손상에 의하여 FRAM의 신뢰도가 저하되었으므로, FRAM의 집적도가 DRAM이나 플래쉬 메모리에 비하여 뒤떨어졌다.

그러나 강유전체 박막의 식각 공정 연구를 통한 식각 메커니즘의 규명과 플라즈마 손상 원인의 규명 및 플라즈마 손상 회복 공정의 개발을 통한 건식 식각 공정의 안정화를 통하여 현재 PZT를 이용한 32Mb와 64 Mb의 FRAM 양산에 성공하였다.

향후 FRAM의 집적도 향상을 위한 식각 공정의 개발의 개발을 위하여 첫째, 강유전체 식각 mechanism 규명을 통한 박막의 표면에 잔류물질을 형성하지 않는 식각 가스의 선택과 충분한 식각률, 좋은 선택비, 70° 이상의 식각 형상의 획득이 가능한 공정의 최적화를 이룩하여야 한다. 둘째, 식각 후 FRAM 소자의 신뢰도(reliability)를 향상시킬 수 있는 플라즈마에 기인한 전하축적과 이온 충격에 의한 손상으로 인한 막 특성 저하 그리고 표면조성변화에 의한 결함의 형성 및 그에 의한 전기적 열화 현상들을 회복하기 위한 공정의 개발이 필요하다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서는 그 확실한 원인 규명과 식각 변수들과, 전극물질과의 상호 작용에 따른 전기적 특성 측정이 병행되어야 한다. 셋째, 강유전체 박막의 식각이 이온에 의한 물리적 식각에 의하여 이루어지고, 식각 잔류물에 의하여 식각 반응로의 내벽에 오염되므로, 이를 고려한 강유전체 박막용 플라즈마 식각 장비의 개발이 필요하다.

참고 문헌

- [1] 유희준, 김시호, 유병곤, "미래의 메모리: FRAM", 시그마프레스, 2000.
- [2] 유병곤, "강유전체 메모리 기술과 멀티미디어에의 응용", 전기전자재료학회지, 13권, 4호, p. 1, 2000.
- [3] 강남수, "FRAM소자의 제조 기술 현황", 전기전자재료학회지, 13권, 4호, p. 16, 2000.
- [4] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, Nature, Vol. 401, p. 682, 1999.
- [5] T.-Y. Kim, H. M. Jang, and S. M. Cho, "Effects of La-

- doping on the cubic-tetragonal phase transition and short-range ordering in PbTiO_3 ,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, p. 336, 2002.
- [6] S. P. Deomellas and A. Cofer, “Etching new IC materials for memory devices”, *Solid State Technology*, Vol. 41, p. 53, 1998.
- [7] 이우선, 김상용, “FRAM응용을 위한 강유전체 박막의 형성 기술”, *전기전자재료학회지*, 13권, 4호, p. 27, 2000.
- [8] S. Yokoyama, Y. Ito, K. Ishihara, K. Hamada, S. Ohnishi, J. Kudo, and K. Sakiyama, “High-temperature etching of PZT/Pt/TiN structure by high-density ECR plasma”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, p. 767, 1995.
- [9] H. Mace, H. Achard, and L. Peccoud, “Reactive ion etching of Pt/PZT/Pt ferroelectric thin film capacitors in high density DECR plasmas”, *Microelectron. Eng.* Vol. 29, p. 45, 1995.
- [10] J. K. Lee, Y. S. Park, I. S. Chung, S. J. Oh, D. J. Jung, Y. J. Song, B. J. Koo, S. Y. Lee, and S. B. Desu, “Improvement in the electrical capacitors using a wet cleaning method”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, p. 6376, 1999.
- [11] N. Ikegami, T. Matsui, and J. Kanamori, “Dry-etching mechanism of sputtered $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Film”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p. 2505, 1996.
- [12] C. W. Chung and C. J. Kim, “Etching effects on ferroelectric capacitors with multilayered electrodes”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, p. 2747, 1997.
- [13] C. W. Chung, “Reactive ion etching of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films in an inductively coupled plasma”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 16, p. 1894, 1998.
- [14] M. Bale and R. E. Palmer, “Deep plasma etching of piezoelectric PZT with SF_6 ”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 19, p. 2020, 2001.
- [15] Y. Y. Lin, Q. Liu, T. A. Tang, X. Yao, and W. N. Huang, “Magnetically enhanced reactive ion etching of lead zirconate titanate thin film by CHF_3 plasma”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, p. 320, 2000.
- [16] Y. Y. Lin, Q. Liu, T. A. Tang, and X. Yao, “XPS analysis of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin film after dry-etching by CHF_3 plasma”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 165, p. 34, 2000.
- [17] Y. J. Lee, H. R. Han, J. Lee, and G. Y. Yeom, “A study of lead zirconate titanate etching characteristics using magnetized inductively coupled plasmas”, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 131, p. 257, 2000.
- [18] Tae-Hyun An, Joon-Yong Park, Geun-Young Yeom, Eui-Goo Chang, and Chang-Il Kim, “Effects of BCl_3 addition on Ar/Cl_2 gas in inductively coupled plasmas for lead zirconate titanate etching”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 18, p. 1373, 2000.
- [19] J. K. Jung and W. J. Lee, “Dry etching characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films in CF_4 and Cl_2/CF_4 inductively coupled plasmas”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 1408, 2001.
- [20] M. G. Kang, K. T. Kim, and C. I. Kim, “Recovery of plasma-induced damage in PZT thin film with O_2 gas annealing”, *Thin Solid Films*, Vol. 398-399, p. 448, 2001.
- [21] C. W. Chung, Y. H. Byun, and H. I. Kim, “Inductively coupled plasma etching of a $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin film in a HBr/Ar plasma”, *Microelectron. Eng.* Vol. 63, p. 353, 2002.
- [22] S. W. Lee, S. H. Joo, S. L. Cho, Y. H. Son, K. M. Lee, S. D. Nam, K. S. Park, Y. T. Lee, J. S. Seo, Y. D. Kim, H. G. An, H. J. Kim, Y. J. Jung, J. E. Heo, M. S. Lee, S. O. Park, U. I. Chung, and J. T. Moon, “Plasma-assisted dry etching of ferroelectric capacitor modules and application to a 32M ferroelectric random access memory devices with submicron feature sizes”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, p. 6749, 2002.
- [23] S. B. Desu and W. Pan, “Reactive ion etching of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{TaxNb}_{2-x}\text{O}_6$ thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, p. 566, 1996.
- [24] Y. Maejima, S. Saito, and Y. Hayashi, “Low-damage ECR-plasma-etching technique for $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ (SBT) capacitor in FeRAM devices”, *Dig. Symp. VLSI Tech.*, p. 137, 1997.
- [25] W. J. Lee, C. R. Cho, S. H. Kim, I. K. You, B. W. Kim, B. G. Yu, C. H. Shin, and H. C. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, p. L1428, 1999.
- [26] K. Asami, I. Koiwa, and T. Yamanobe, “Effects of ion etching and annealing in O_2 atmosphere following ion etching on properties and chemistry of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Ta}_2\text{O}_6$ - a

- thin films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p. 5423, 1999.
- [27] J. W. Seo, D. H. Lee, W. J. Lee, B. G. Yu, K. H. Kwon, G. Y. Yeom, E. G. Chang, and C. I. Kim, "Etching characteristics of SrBi₂Ta₂O₇ film with Ar/CHF₃ plasma", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 18, p. 1354, 2000.
- [28] D. P. Kim and C. I. Kim, "The etching characteristics of SrBi₂Ta₂O₇ thin film in CF₄/Ar plasma using magnetically enhanced inductively coupled plasma", Thin Solid Films, Vol. 385, p. 162, 2001.
- [29] Y. J. Lee, C. H. Jeong, J. W. Bae, I. K. You, J. W. Park, and G. Y. Yeom, "Etch characteristics of SrBi₂Ta₂O₇ (SBT) thin films using magnetized inductively coupled plasma", Thin Solid Films, Vol. 398-399, p. 652, 2001.
- [30] Y. H. Im, J. S. Park, C. S. Choi, R. J. Choi, and Y. B. Hahn, "Dry etching of SrBi₂Ta₂O₇ thin films in Cl₂/NF₃/O₂/Ar inductively coupled plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 19, p. 1315, 2001.
- [31] J. S. Park, Y. H. Im, R. J. Choi, Y. B. Hahn, C. S. Choi, S. H. Lee, and J. K. Lee, "Plasma chemistries for dry etching of SrBi₂Ta₂O₇ thin films", Electrochem. Soc., Vol. 4, p. G17, 2001.
- [32] B. Yang, S. S. Lee, Y. M. Kang, K. H. Noh, S. K. Hong, S. K. Hong, S. H. Oh., E. Y. Kang, S. W. Lee, J. G. Kim, C. W. Shu, J. Y. Seong, C. G. Lee, N. S. Kang, and Y. J., "Integration process and reliability for SrBi₂Ta₂O₇-based ferroelectric memories", J. Semi. Technol. Sci., Vol. 1, p. 1, 2001.
- [33] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, and T. Ito, "Epitaxially grown YMnO₃: New candidate for nonvolatile memory devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, p. 1011, 1996.
- [34] N. Fujimura, H. Tanaka, H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Yoshimura, T. Ito, and T. Minami, "YMnO₃ thin films prepared from solutions for non volatile memory devices", Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, Vol. 36, p. L1601, 1997.
- [35] B. J. Min, C. I. Kim, and Y. T. Kim, "The etching mechanism of YMnO₃ thin films in Cl₂/Ar gas chemistries", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 19, p. 1229, 2001
- [36] 이철인, 김동표, 김창일, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, p. 12, 2001.
- [37] J. H. Park, K. T. Kim, C. I. Kim, and E. G. Chang, "Effect of CF₄ addition to Cl₂/Ar on the etching of ferroelectric YMnO₃", J. Korean Phys. Soc., Vol. 41, p. 993, 2002.
- [38] Y. C. Kim, and C. I. Kim, "Etching mechanism of Y₂O₃ thin films in high density Cl₂/Ar plasma", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 19, p. 2676, 2001.
- [39] C. S. Oh, C. I. Kim and K. H. Kwon, "Etch characteristics of CeO₂ thin films as a buffer layer for the application of ferroelectric random access memory", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 19, p. 1068, 2001.
- [40] D. P. Kim, Y. S. Chang, and C. I. Kim, "Etch characteristics of CeO₂ thin film in Ar/CF₄/Cl₂ plasma", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 21, p. 426, 2003.

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명 : 임규태

❖ 학력

- 2001년 2월 중앙대 전자전기공학부 공학사
- 2001년 9월-현재
중앙대 대학원 전자전기공학부 석사과정

성명 : 김동표

❖ 학력

- 1988년 중앙대 전기공학과 공학사
- 2001년 중앙대 대학원 전기공학과 공학석사
- 2001년 3월-현재
중앙대 대학원 전자전기공학부 박사과정

성명 : 김창일

❖ 학력

- 1984년 중앙대 전기공학과 공학사
- 1987년 중앙대 대학원 전기공학과 공학석사
- 1993년 중앙대 대학원 전기공학과 공학박사

❖ 경력

- 1995년 3월 - 1997년 9월
안양대 전기과 조교수
- 1997년 9월 - 현재
중앙대 전자전기공학부 부교수