

할로겐 플라즈마에 의한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 식각 데미지 연구

장윤창^{*†}·유찬영^{**}·유상원^{*}·권지원^{*}·김곤호^{*}

^{*†} 서울대학교 에너지시스템공학부, ^{**} 서울대학교 재료공학부

Investigation of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Etching Damage by Halogen Plasmas

Yun Chang Jang^{*†}, Chan Young Yoo^{**}, Sangwon Ryu^{*}, Ji Won Kwon^{*} and Gon Ho Kim^{*}

^{*†}Department of Energy Systems Engineering, Seoul National University,

^{**}Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

Effect of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) chalcogen composition on plasma induced damage was investigated by using Ar ions and F radicals. Experiments were carried out with three different modes; the physical etching, the chemical etching, and the ion-enhanced chemical etching mode. For the physical etching by Ar ions, the sputtering yield was obtained according to ion bombarding energy and there was no change in GST composition ratio. In the plasma mode, the lowest etch rate was measured at the same applied power and there was also no plasma induced damage. In the ion-enhanced chemical etching conditions irradiated with high energy ions and F halogen radicals, the GST composition ratio was changed according to the density of F radicals, resulting in higher roughness of the etched surface. The change of GST composition ratio in halogen plasma is caused by the volatility difference of GST-halogen compounds with high energy ions over than the activation energy of surface reactions.

Key Words : GST, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ chalcogen compounds, etching mechanism, plasma etching damage, and Semiconductor manufacturing

1. 서 론

위상 변화 물질 (Phase Change Material, PCM)의 저항 가열 (Ohmic heating)을 이용하는 PRAM 메모리 소자는 수 nm 선 폭의 미세 구조로 설계/제작 시 구동 전류의 최소화가 가능하며 전류 공급 및 스위칭 기능의 CMOS 혹은 FET 회로의 크기를 줄임으로써 집적도를 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다 [1-3]. 또한 DRAM과 Flash 메모리 소자 제작 기술 개발 과정과 같이 PRAM 소자 역시 집적도를 향상시키기 위해 X-point array, Vertical-chain-cell (VCC) type 등의 3차원의 구조로 설계/제작하는 연구가 진행되고 있

다 [4-5].

3차원 구조의 PRAM 소자 제조를 위해서 대표적인 PCM 물질인 칼코겐 화합물 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GST)의 식각 공정은 필수적이다 [5]. GST 식각 공정은 Ar 플라즈마 기반의 Cl/F/Br 등의 할로겐 라디칼에 의한 식각 반응을 이용하고 있다 [5-6]. 할로겐 플라즈마와 GST 물질의 구성 원소들의 서로 다른 식각률은 식각면 재료의 원소 구성비 변화에 따른 상전이 특성을 변화시키므로 GST 재료가 가지는 상전이 특성 및 전기전도 특성을 낮추어 PRAM 성능의 퇴화를 야기할 수 있다 [6-7]. 이러한 플라즈마에 의한 재료 표면의 손상 (plasma induced damage, PID)는 집적도 향상을 위해 CD가 감소할수록 더 중요하다. 따라서 GST 식각 공정에서 PID 제어 방법의 가능성을 찾아 3D-PRAM 소자 제작에 필요한 제조 기반 기술을 발전시킬 필요가 있다.

[†]E-mail: js1wofl@snu.ac.kr

본 연구에서는 3D구조의 PRAM 제조 공정을 대비하여, 불활성 이온의 물리적 특성과 할로겐 라디칼에 의한 GST 물질의 식각 손상 메커니즘을 연구한다. 블랭킷 웨이퍼 (Blanket wafer)에 고에너지이온/저에너지 이온 + 할로겐 라디칼/고에너지 이온 + 할로겐 라디칼을 조사하여 각각 물리적 식각 (physical etching), 화학적 식각 (chemical etching), 이온 강화 화학적 식각 (ion enhanced chemical etching) 메커니즘을 조사한다. 이를 통해서 GST 식각 공정에서 PID 제어 가능성에 대한 기반 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치 및 플라즈마 진단

식각 공정은 반도체 식각 공정에서 일반적으로 사용되고 있는 용량성 결합 플라즈마 (CCP) 장치에서 수행하였다 [8-9]. 장비의 구조는 선행 논문에서 자세히 서술되어 본 논문에서는 생략하였으며, 본 연구에서는 소스 전원과 바이어스 전원을 모두 60 MHz 전원을 사용하였다. 고에너지 이온이 웨이퍼에 조사되지 않는 플라즈마 모드로 운전하기 위해 60 MHz 전원을 상부 전극에 인가했으며, 고에너지 이온을 이용하는 Reactive Ion Etching (RIE) 모드로 운전하기 위해 60MHz 전원을 하부전극에 인가했다.

전사 밀도 및 온도/ F 라디칼 밀도/ 이온에너지분포는 각각 랑뮤어 프로브, OES 광량 측정법 (actinometry), Retarding Field Energy Analyzer (RFEA)를 이용하였다. 측정된 입사 이온 에너지는 플라즈마 전위와 웨이퍼 표면의 전위 차로 정의되며 실험 조건은 약 20~100eV이다.

2.2 공정 조건 및 공정 결과 측정 방법

Ar 이온과 F 라디칼의 GST 식각 특성 (식각률, GST 구성비 변화) 해석을 위해 Table 1과 같이 세가지 조건 (물리적 식각 (physical etching), 화학적 식각 (chemical etching), 이온 강화 화학적 식각 (ion-enhanced chemical etching)으로 GST 블랭킷 웨이퍼 시편에 Ar 이온과 F 라디칼을 조사하였다. 각 운전 모드에 대한 공정 조건은 Table 2와 같다. 공정 압력은 20 mTorr, 시간은 1분 동안 진행하였다. 시편은 스퍼터링 증착기 (SNTek sputter)를 이용하여 Ge:Sb:Te = 2.22:5.1의 비율로 약 260 nm의 두께로 증착하였다. 식각률은 식각 전후 시편의 단면을SEM (FE-SEM 7800F Prime) 촬영으로 측정된 GST 층의 두께를 공정 시간으로 나누어 계산하였다. 표면의 Ge, Sb, Te 간 성분비 변화는 동일 SEM 장비의 EDS 촬영으로 측정하였다. GST 시편의 표면 미세 형상은 비접촉 3차원 미세 형상 측정기 (NANO view-E1000)로 측정하였다.

Table 1. GST etching process conditions. RIE is reactive ion etching

Etching mechanism	Gas	Operation mode	Chemical species
Physical etching	Ar	RIE mode	High energy Ar ion
Chemical etching	Ar, SF ₆	Plasma mode	Low energy Ar ion, F radicals
Ion-enhanced chemical etching	Ar, SF ₆	RIE mode	High energy Ar ion, F radicals

Table 2. Process conditions listed in Table 1.

Parameters	Process (1)	Process (2)	Process (3)
Ar flow rate [sccm]	500	50-500	50-500
SF ₆ flow rate [sccm]	-	0-120	0-120
SF ₆ molar ratio	-	0, 0.4, 0.6, 0.8	0, 0.4, 0.6, 0.8
60 MHz Power [W]	100, 300, 500	300	700

3. 실험 결과

3.1 고에너지 이온에 의한 GST 물리적 식각

RIE 모드, Ar 플라즈마를 GST에 조사하여 Ar 이온에 의한 GST 물질의 스퍼터링 수율을 측정하였다. 스퍼터링 수율 (Sputtering yield, SY)은 다음 식과 같이 식각률 (ER)로부터 계산하였다.

$$SY = ER \times N_{GST} / \Gamma_i \quad (1)$$

여기에서 N_{GST} 는 GST의 원자 밀도 [10], Γ_i 는 랑뮤어 프로브로 구한 입사 이온속이다. 먼저 실험에서 측정된 식각률은 Fig. 1과 같이 이온에너지에 따라 증가하였다. 스퍼터링 수율은 식각률 데이터를 식 (1)을 통해 구하였고, 결과는 Fig. 2의 검은색 네모 점이다. Ge, Sb, Te로 각각의 단일 원소로 구성된 타겟에 이온을 입사하여 구한 스퍼터링 수율의 문헌값 [11]으로부터 Ge/Sb/Te 구성비로 내분하여 구한 스퍼터링 수율을 비교하였다. 이때 Sb의 경우에는 Ar 이온으로 조사한 스퍼터링 수율 데이터를 찾지 못해 Kr 이온 조사 결과로 대체하였다. 이온에너지가 약 24 eV 인 조건에서 약 0.5 atoms/ion의 스퍼터링 수율로 예상보다 높게 측정되었다. 이는 Ge/Sb/Te 단일 원소 타겟을 조사한 경우보다 낮은 에너지 조건에서 스퍼터링이 일어날 수 있다는 것을 보여준다. 이온에너지 증가에 따른 스퍼터링 수율은 크게 증가하지 않는다. 이온에너지 50 eV 이상 조건에서는 Ge/Sb/Te의 구성비에 따른 스퍼터링 수율 추산값과 유사하였다. 참고로 Ar 이온 조사 조건에서

Ge/Sb/Te 사이의 구성비 변화와 표면 형상 변화는 관측되지 않았다.

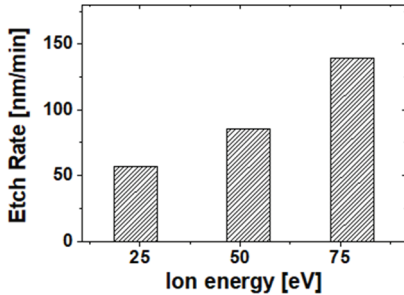


Fig. 1. Measured etch rate according to ion bombarding energy in the physical etching condition.

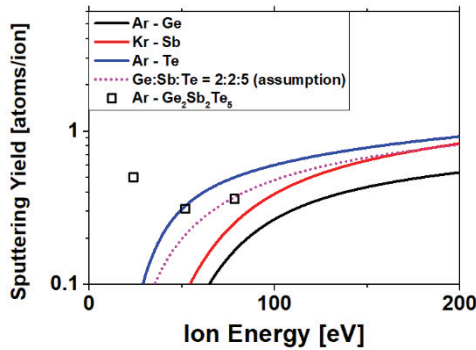


Fig. 2. Sputtering yield of GST materials obtained from experiment (squared black points) and previous model (lines) [11].

3.2 F 라디칼에 의한 GST 화학적 식각

Table 1의 2번 공정 조건으로 GST에 저에너지 이온과 F 라디칼을 조사한 결과, 전체 기체 밀도 중에 SF₆기체 밀도의 몰분율에 따라 식각률은 Fig 3 (a), 식각 후 Ge/Sb/Te 구성비 변화는 Fig 3 (b)와 같다. Te 대비 Ge의 비율은 검은색, Te 대비 Sb의 비율은 빨간색 막대 그래프로 표기하였다. 점선은 기준점인 식각 전 시편 (Pristine) 조건을 표기하였다. SF₆ 몰분율에 관계없이 식각률은 일정하게 측정되었고, 동일 인가 RF 전력에서 물리적 식각률의 약 1/5로 측정되었다. 식각 후 Ge/Sb/Te 원소 구성비도 식각 전 시편 (pristine)과 큰 차이가 없다. 이를 통해 GST 식각을 위해서는 화학반응을 일으킬 수 있는 활성화 에너지 이상의 에너지를 전달해 줄 수 있는 입자 (고에너지 이온)의 존재가 필요함을 알 수 있다.

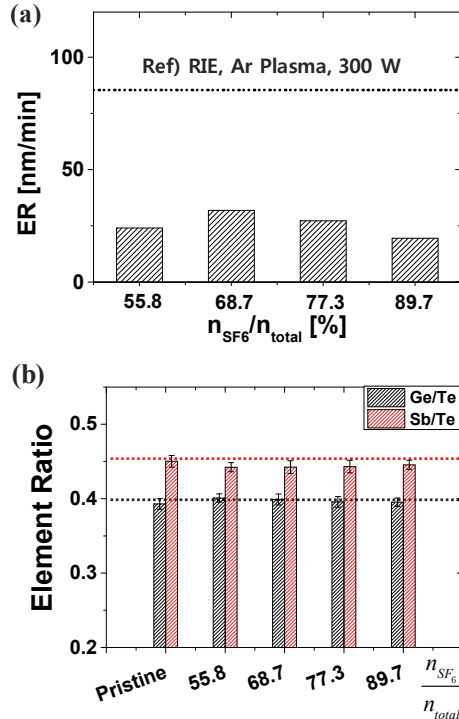


Fig. 3. Process results of chemical etching listed in process (2) of table 1; (a) Etch rate and (b) Ge/Sb/Te composition ratio according to SF₆ molar ratio.

3.3 이온 강화 화학적 식각

앞서 언급한 Ar 기체 - RIE 모드와 Ar+SF₆ 기체-플라즈마 모드에서 식각 공정한 결과, Ge/Sb/Te 구성비 변화가 거의 없었다. SEM-EDS로 표면의 Ge/Sb/Te 분포를 측정된 결과 전면적에서 균일한 분포를 가지는 매끄러운 표면을 유지하였다. 반면 고에너지 이온과 F 라디칼을 동시에 조사한 Ar+SF₆ 기체-RIE 모드에서 식각한 결과, Fig 4 (a)과 같이 GST 표면에 원소가 불균일하게 분포하는 것이 관측되었다. 비접촉 3차원 미세 형상 측정기로 표면을 관측한 결과 Fig 4 (b)와 같이 미세한 물결 형상과 거친 표면이 형성되었다. 거칠기 (R_a)는 53.2 nm로 측정되었다. 참고로 식각 전 GST 표면은 미세 형상 측정기로 측정이 되지 않을 정도로 표면이 매끈하였다.

이온 강화 화학적 식각 조건에서 SF₆ 몰분율에 따라 식각을 진행하여 F 라디칼 밀도 증가에 따른 식각 표면의 GST 원소 구성비 변화를 Fig 4에 정리하였다. 실험은 동일 인가 전력 (700 W)에서 수행하여 SF₆ 몰분율의 변화에 따라 F의 증가를 가정할 수 있었다. 표면 구성비는 Ge/Te와 Sb/Te로 측정하였으며 Fig 5에서와 같이 F 라디칼 밀도

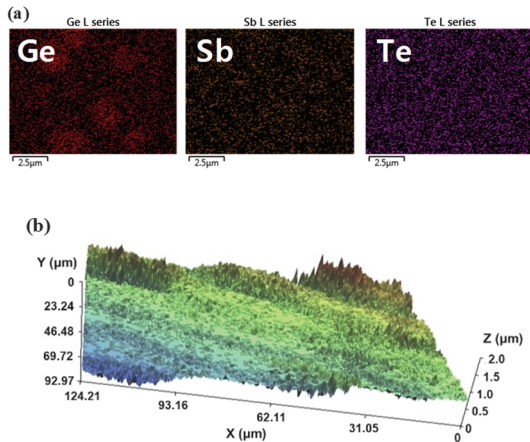


Fig. 4. Process results of ion enhanced chemical etching listed in process (3) of table 1; (a) EDS SEM images of Ge/Sb/Te respectively and (b) 3D surface profile on etched GST wafer.

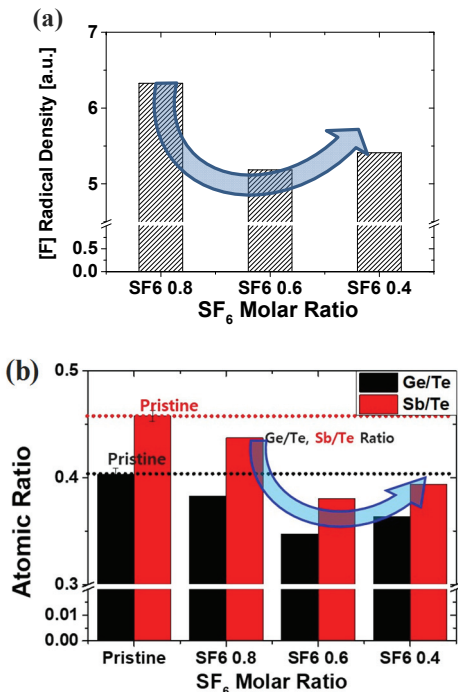


Fig. 5. (a) [F] radical density measured by OES actinometry and (b) GST composition ratio in ion enhanced chemical etching listed in process (3) of table 1.

와 선형적인 상관관계를 나타냈다.

이온 강화 화학적 식각을 통해 발생하는 Ge/Sb/Te 구성

비 변화는 Table 3의 GST 원소와 F 할로젠 라디칼 화합물의 끓는점으로 설명할 수 있다. 고에너지 이온에 의해 GST사이의 결합이 끊어지면 F 라디칼과 GST 원소 사이에 화학적 결합이 일어날 수 있다. 반응물의 끓는점이 낮을수록 휘발성 (volatility)가 높다. 각 화합물의 끓는점은 Ge<Sb<Te 순으로 고에너지 이온과 할로젠 라디칼에 의해 Ge/Te, Sb/Te의 비율이 낮아지는 것을 설명한다.

Table 3. Boiling points of GST-halogen compounds [6]

GST-halogen compounds	Boiling Point
GeF ₄	-36.5
SbF ₅	141
TeF ₄	196

4. 요약 및 결론

Ar 이온과 F 라디칼의 GST 식각 특성을 해석하기 위해 물리적 식각, 화학적 식각, 이온 강화 화학적 식각 조건으로 GST 블랭킷 웨이퍼 시편을 처리하였다. Ar 이온의 물리적 식각을 통해 GST 물질의 스퍼터링 수율을 측정하였으며, 각 원소에 대한 스퍼터링 수율의 원소 비율에 따른 내분비로 나타났다. 플라즈마 모드를 통해 이온에 의한 영향을 최소화한 공정 조건 (화학적 식각)에서 동일 인가 전력 대비 가장 낮은 식각률이 측정되었고, GST 구성비의 변화도 나타나지 않았다. 고에너지 이온과 F 할로젠 라디칼을 조사한 이온 강화 화학적 식각 조건에서 F 라디칼의 밀도에 따른 GST 구성비 변화가 나타났고, 표면에 미세 패턴을 형성하여 거칠기가 증가하였다. 할로젠 플라즈마에서 Ge/Sb/Te 구성비 변화는 이온이 활성화 에너지를 제공하여 Ge/Sb/Te와 F 화합물을 형성한 후 휘발성 차이에 의해 나타난다. GST 식각 공정에서 PID로 인한 구성비 변화는 식각면에서 불균일하게 형성되며 거칠기를 높인다.

감사의 글

이 논문은 산업통상자원부 전자정보디바이스산업 원천기술개발사업(반도체 공정장비, 20006534) 및 BK21 플러스 사업(No.21A20190012821)에 의하여 일부 지원되었음.

참고문헌

1. Yoon, S.-M. et al., "Etching Characteristics of Ge₂Sb₂Te₅ Using High-Density Helicon Plasma for the Nonvolatile Phase-Change Memory Applications," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, pp. L869-L872, 2005

2. Pirovano, A. et al., "Electronic Switching in Phase-Change Memories," IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 51, pp. 452-459, 2004.
3. Lee, C. G. N. et al., "The grand challenges of plasma etching: a manufacturing perspective," J. Phys. D: Appl. Phys. Vol 47, pp 273001-273010, 2014.
4. Burr, G. W. et al., "Phase change memory technology," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 28, pp 223-262, 2010.
5. Shepard, D. R., "Method for Forming PCM and RRAM 3-D Memory Cells," United States Patent, US 9,570,516, B2, 2017.
6. Kang, S.-K., "Effect of Halogen-Based Neutral Beam on the Etching of Ge₂Sb₂Te₅," J. of the Electrochemical Society, Vol. 158, pp. H768-H771, 2011.
7. Li, J. et al., "Direct evidence of reactive ion etching induced damages in Ge₂Sb₂Te₅ based on different halogen plasmas," Applied Surface Science, Vol. 378, pp. 163-166, 2016
8. Choi, M.-S., Jang, Y., Lee, S.-H., and Kim, G.-H., "Electrode Charging Effect on Ion Energy Distribution of Dual-Frequency Driven Capacitively Coupled Plasma Etcher," J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology, Vol. 13, pp. 39-43, 2014.
9. Kim, H.-C., "Effects of Phase Difference between Voltage Waves Applied to Primary and Secondary Electrodes in Dual Radio Frequency Plasma Chamber," J. of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 4, pp. 11-14, 2005
10. Cho, E. et al., "Atomic and electronic structures of amorphous Ge₂Sb₂Te₅; melt-quenched versus ideal glasses, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 22, pp. 20554-205510, 2010.
11. Behrisch, R. et al., "Sputtering by Particle Bombardment," Topics in Applied Physics, Springer-Verlag GmbH, pp.33-186, 2007.

접수일: 2019년 11월 21일, 심사일: 2019년 11월 30일,
게재확정일: 2019년 12월 4일