

Ar/CHF₃ 플라즈마를 이용한 SBT 박막에 대한 식각특성 연구

Etching characteristic of SBT thin film by using Ar/CHF₃ plasma

서정우*, 이원재**, 유병곤**, 장의규*, 김창일*

(Jung-Woo Seo*, Won-Jae Lee**, Byong-Gon Yu**, Eui-Goo Chang*, Chang-Il Kim*)

Abstract

Among the ferroelectric thin films that have been widely investigated for ferroelectric random access memory (FRAM) applications, SrBi₂Ta₂O₉ thin film is appropriate to memory capacitor materials for its excellent fatigue endurance. However, very few studies on etch properties of SBT thin film have been reported although dry etching is an area that demands a great deal of attention in the very large scale integrations. In this study, the a SrBi₂Ta₂O₉ thin films were etched by using magnetically enhanced inductively coupled Ar/CHF₃ plasma. Etch properties, such as etch rate, selectivity, and etched profile, were measured according to gas mixing ratio of CHF₃/(Ar+CHF₃) and the other process conditions were fixed at RF power of 600 W, dc bias voltage of 150 V, chamber pressure of 10 mTorr. Maximum etch rate of SBT thin films was 1650 Å/min, under CHF₃/(Ar+CHF₃) of 0.1. The selectivities of SBT to Pt and PR were 1.35 and 0.94 respectively. The chemical reaction of etched surface were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. The Sr and Ta atoms of SBT film react with fluorine and then Sr-F and Ta-F were removed by the physical sputtering of Ar ion. The surface of etched SBT film with CHF₃/(Ar+CHF₃) of 0.1 was analyzed by secondary ion mass spectrometer (SIMS). Scanning electron microscopy (SEM) was used for examination of etched profile of SBT film under CHF₃/(Ar+CHF₃) of 0.1 was about 85°.

1. 서 론

Ferroelectric random access memory (FRAM) 은 강유전체의 반전분극과 외부전계와 분극간의 히스테리시스 특성을 이용한 메모리 소자로써, electrically erasable and programmable read only memory (EEPROM) 과 flash memory에 비해서 전력소모가 적고, 속도가 빠르며 정보 변환시 안정성이 뛰어나, 현재 많은 연구가 집중되고 있으며, 그 집중도가 향상된다면, DRAM을 대체할 수 있는 차세대 메모리 로써 주목받고 있다.^{1), 2)}

강유전체 메모리 소자의 축적 capacitor를 위한 강유전체 재료들 중에서 SrBi₂Ta₂O₉(SBT)은 잔류분극의 크기가 충분히 크고 항전계(E_c)가 작으며 소자의 피로현상이 거의 없어, FRAM 응용을 위한 재료로써 가장 주목받고 있다. 그러나, SBT는 그 할로젠화물의 증기압이 매우 낮고, 비등점이 높아서 그 화학

적 식각이 어렵다. 강유전체 capacitor를 채용한 FRAM을 집적화하기 위해서는 강유전체 박막과 상·하부 전극의 패턴형성 기술의 개발이 요구되나, SBT 박막의 식각특성에 관한 연구는 거의 발표된 바가 없다.³⁻⁵⁾

이 논문에서는 magnetically enhanced inductively coupled plasma (MEICP) system을 이용하여, Ar/CHF₃ 가스 혼합비에 따른 SBT 박막의 식각특성을 연구하였다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 및 secondary ion mass spectrometer (SIMS) 분석을 통하여 식각 후 SBT 박막 표면의 화학결합을 조사하였고, scanning electron microscopy (SEM)을 이용하여 패턴된 SBT 박막의 profile을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시료는 비저항 0.85-1.15 Ω·cm의 (100) p-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 6000Å의 SiO₂ 층을 성장하였다. 전극과 SiO₂층의 접착력을 강화하기 위하여 1000Å의 Ti 층이 증착되었다. Pt 박막은 스퍼터링 방법으로 증착된 뒤 MOD 방법에 의해 2000Å의 SBT 박막이 증

* 중앙대학교 전자전기공학부

(서울특별시 동작구 흑석동 221)

FAX: 02-812-9651 E-mail: cikim@cau.ac.kr)

** 한국전자통신연구원 회로소자기술연구소

착되었다. SBT 박막은 전구체로서 Strontium 2-ethylhexanoate, Bismuth 2-ethylhexanoate, tantalum ethoxide를 사용하였고 용매로 xylene을 사용하였다. Sr : Bi : Ta의 mole 비율이 0.8 : 2.4 : 2.0인 혼합용액은 Pt 박막 위에 spin-coating 된 후 hot plate 위에서 40°C에서 10분 동안 pre-baking 하였다. 그 후 O₂ 분위기에서 10분 동안 800°C에서 열처리 하였다. 이와같이 준비된 시료는 SBT/Pt/Ti/SiO₂/Si 구조를 갖는다. SBT 박막의 식각을 위해 MEICP system을 이용하였다. 실험은 CHF₃/(Ar+CHF₃) 플라즈마의 가스 혼합비에 따라 수행되었다. RF-power, dc-bias voltage 및 chamber pressure는 600 W, 150 V, 50 mTorr로 각각 고정되었다. SBT 박막의 식각특성 조사를 위해 식각률 및 Pt PR SiO₂에 대한 선택비가 측정되었다. 또한, 식각 후 시료표면의 분석을 위하여 XPS 및 SIMS 분석 수행하였으며, 식각된 SBT 박막의 profile을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 CHF₃/(Ar+CHF₃)의 가스 혼합비에 따른 SBT 박막의 식각률과 Pt, PR, SiO₂에 대한 SBT 박막의 선택비를 보여 주고 있다. SBT 박막의 식각률

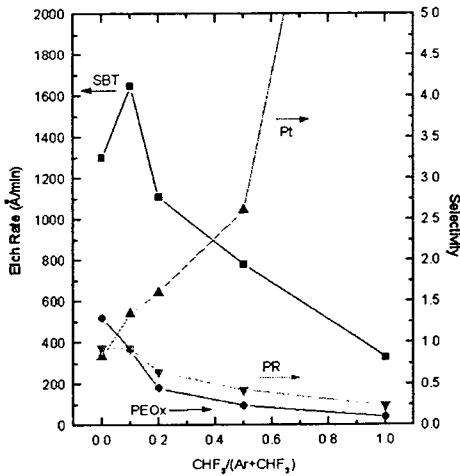


그림 1. CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에 따른 SBT 박막의 식각률 및 Pt, PR, SiO₂에 대한 선택비.

은 0.1의 CHF₃/(Ar+CHF₃) 가스 혼합비에서 1650 Å/min 으로 최대치를 나타내며, 전체적으로 Ar의 분압이 감소함에 따라 식각률도 감소함을 나타내고 있다. 이 결과로부터 CHF₃ 가스 첨가에 따른 chemical assistance가 예상되고 SBT 내의 금속원자와 fluorine과의 화학 반응을 통해 SBT 박막의 식각률이 증가 했음을 예상할 수 있다. 또한, SBT 내의 금

속원소인 Sr, Bi, Ta의 할로젠 화합물의 증기압은 매우 낮아, F-M(M=Sr, Bi, Ta) 화합물은 비휘발성이어서 Ar 이온의 스퍼터링 효과가 감소함에 따라서, 즉 CHF₃의 분압이 10%이상으로 증가함에 따라 식각률은 현저히 떨어지고 있음을 알 수 있다. 그림 1에서 SBT의 Pt, PR에 대한 SBT의 선택비는 각각 1.35, 0.94 이다. Pt는 화학적 안정성이 커서, CHF₃가스의 분압 증가에 따른 화학적 식각은 볼 수 없으며, Ar 이온의 bombardment의 감소에 따라 Pt에 대한 SBT의 선택비는 급격히 증가하며, PR과 SiO₂는 CHF₃ 가스의 증가에 따라 화학적 식각이 가중되어 SBT의 PR, SiO₂에 대한 선택비는 감소하고 있다.

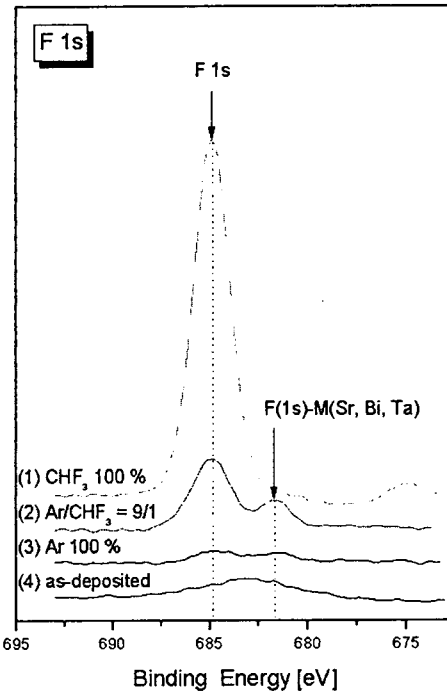


그림 2. 식각 후 SBT 표면의 F 1s XPS narrow scan spectra.

속원소인 Sr, Bi, Ta의 할로젠 화합물의 증기압은 매우 낮아, F-M(M=Sr, Bi, Ta) 화합물은 비휘발성이어서 Ar 이온의 스퍼터링 효과가 감소함에 따라서, 즉 CHF₃의 분압이 10%이상으로 증가함에 따라 식각률은 현저히 떨어지고 있음을 알 수 있다. 그림 1에서 SBT의 Pt, PR에 대한 SBT의 선택비는 각각 1.35, 0.94 이다. Pt는 화학적 안정성이 커서, CHF₃가스의 분압 증가에 따른 화학적 식각은 볼 수 없으며, Ar 이온의 bombardment의 감소에 따라 Pt에 대한 SBT의 선택비는 급격히 증가하며, PR과 SiO₂는 CHF₃ 가스의 증가에 따라 화학적 식각이 가중되어 SBT의 PR, SiO₂에 대한 선택비는 감소하고 있다.

한 결합이 거의 나타나고 있지 않다. 이 결과로부터, CHF_3 가스 첨가에 의한 F-M(Sr, Bi, Ta)의 결합은 SBT 박막 식각시, Ar 이온의 bombardment에 의해 O-M(Sr, Bi, Ta)의 결합이 깨어진 후에 대부분 가능하며, F-M 화합물은 Ar 이온의 bombardment에 의해 O-M(Sr, Bi, Ta) 상태의 화합물보다 쉽게 sputter됨이 예상된다.

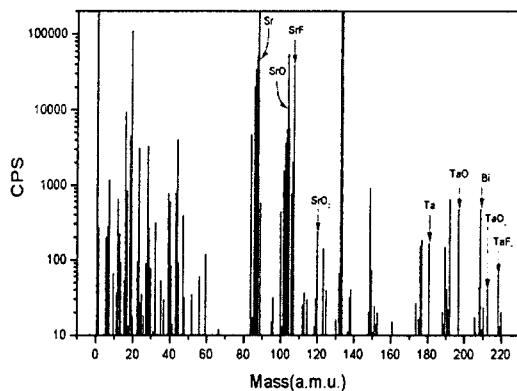


그림 3. 0.1의 $\text{CHF}_3/(\text{Ar}+\text{CHF}_3)$ 가스 혼합비 조건에서 식각 후 SBT 표면에 대한 SIMS 분석.



그림 4. 0.1의 $\text{CHF}_3/(\text{Ar}+\text{CHF}_3)$ 가스 혼합비 조건에서 SBT 박막의 식각 후 단면 profile.

구체적인 F-M(Sr, Bi, Ta) 결합을 갖는 화합물을 분석하기 위하여 SIMS를 이용한 분석을 수행하였다. 그림 3은 0.1의 $\text{CHF}_3/(\text{Ar}+\text{CHF}_3)$ 가스 혼합비에서 식각한 SBT 박막의 SIMS에 의한 분석 결과를 나타내고 있다. CHF_3 가스 첨가에 따른 F-M 결합은 Sr-F, Ta-F₂이며, 상대적으로 Sr-F 결합이 더욱 많이 나타나고 있다.

CHF_3 첨가에 따른 SBT 박막의 식각은 Ar 100% 조건의 경우보다 vertical한 pattern transfer가 예상되며, 그림 4에서 0.1의 $\text{CHF}_3/(\text{Ar}+\text{CHF}_3)$ 가스 혼합비에서 식각한 SBT 박막의 단면 SEM profile을 보여주고 있다. 패터닝된 SBT 박막의 기울기는 85° 이상으로 상당히 양호한 profile을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

$\text{CHF}_3/(\text{Ar}+\text{CHF}_3)$ plasma를 이용하여 SBT 박막을 식각하였으며, 0.1의 $\text{CHF}_3/(\text{Ar}+\text{CHF}_3)$ 가스 혼합비에서 1650 Å/min의 식각률을 얻을 수 있었다. XPS와 SIMS 분석을 통하여, SrF 과 TaF₂의 화학결합을 확인하였으며, O-M(Sr, Ta) 결합 보다 F-Sr, Ta 결합이 Ar 이온 bombardment에 의해 쉽게 sputter됨이 예상된다. 10% CHF_3 가스 첨가를 통해 SBT 박막의 식각특성을 향상 시켰으며, 패터닝된 SBT 박막의 기울기는 약 85° 정도로 상당히 우수하였다.

현재 SBT 박막의 식각에 관한 연구는 미비하며, 식각 후 부산물이 남는 문제와 마스크 물질 및 전극 물질과의 선택비 향상을 위해서는 더 많은 연구가 필요할 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

- [1] S. S. Eaton, D. B. Butler, M. Parris, D. Wilson, and H. McNeillie, IEEE Solid State Circuits Conf., Vol. 329, pp. 130-134, 1988.
- [2] Won-Jae Lee, Chang-Ho Shin, Chae-Ryong Cho, Jong-Sun Lyu, Bo-Woo Kim, Byoung-Gon Yu, and Kyoung-Ik Cho, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 2039-2043, 1999.
- [3] G. E. Menk, S. B. Desu, W. Pan, and D. P. Vijay, Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 433, pp. 198-200, 1996.
- [4] Chee-Won Chung and Chang-Jung Kim, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, pp. 2747-2753, 1997
- [5] S. B. Desu and W. Pan, Appl. Phys. Lett., Vol. 68 (4), pp. 566-568, 1996.