

고밀도 Cl₂/Ar 플라즈마를 이용한 YMnO₃ 박막의 식각 특성에 관한 연구

A Study on the Etching Characteristics of YMnO₃ Thin Films in High Density Cl₂/Ar Plasma

민병준, 김창일, 장의구

(Byung-Jun Min^{*}, Chang-Il Kim^{*}, Eui-Goo Chang^{*})

Abstract

Ferroelectric YMnO₃ thin films are excellent dielectric materials for high integrated ferroelectric random access memory (FRAM) with metal-ferroelectric-silicon field effect transistor (MFSFET) structure.

In this study, YMnO₃ thin films were etched with Cl₂/Ar gas chemistries in inductively coupled plasma (ICP). The maximum etch rate of YMnO₃ thin films is 285 Å/min under Cl₂/Ar of 10/0, 600 W/-200 V and 15 mTorr. The selectivities of YMnO₃ over CeO₂ and Y₂O₃ are 2.85, 1.72, respectively. The results of x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) reflect that Y is removed dominantly by chemical reaction between Y and Cl, while Mn is removed more effectively by Ar ion bombardment than chemical reaction. The results of secondary ion mass spectrometer (SIMS) were equal to these of XPS. The etch profile of the etched YMnO₃ film is approximately 65° and free of residues at the sidewall.

Key Words(중요용어) : FRAM, YMnO₃, Etching, Cl₂/Ar, ICP

1. 서론

최근 강유전체 메모리 (FRAM)와 같은 비휘발성 메모리 소자는 차세대 메모리로서 많은 각광을 받고 있다. 특히, 금속-강유전체-실리콘 전계 효과 트랜지스터 (MFSFET) 구조의 강유전체 메모리는 저소비 전력과 작은 메모리 크기로 유망한 차세대 메모리로 많은 관심 및 연구가 이루어지고 있다.[1]

현재까지 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), SrBi₂Ti₂O₉ (SBT), (Ba,Sr)TiO₃ (BST), YMnO₃ 등의 다양한 강유전체 물질들이 연구되어 왔다. 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 있다. 또한 낮은 유전상수 ($\epsilon_r = 20$)를 가지므로 강유전체 층에 큰 인가전압을 걸어줄 수 있어, MFSFET 구조의 고집적 강유전체 메모리에서 우수한 게이트 유전물질로써 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.[2-3] 고집적 강유전체 메모리를 제작하기 위해서는 YMnO₃ 박막의 패턴 형성이 필수적임에도 불구하고 이에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 그러므로, YMnO₃ 박막에 대한 최적화된 식각공정 확보를 위한 식각 특성에 관한 연구가 필요하다.

2. 실험방법

YMnO₃ 박막을 ICP 장비와 Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따른 식각 특성에 관하여 실험하였다. 이에 대한 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 식각 전후의

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221, Fax: 02-821-9651
E-mail : june74@ms.cau.ac.kr)

YMnO₃ 박막 표면에 대하여 XPS를 이용하여 분석하였다. Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따라 식각하였을 때, 각각의 원소들의 상대적인 원소비를 구하여 어떤 효과에 의해서 식각되어 제거되는 지를 분석하였다. 이때 사용된 장비는 VG Scientific사의 ESCALAB 220-IXL이고, 250 W의 Al K α (1486.6 eV) 방사를 사용하였다. XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 CAMECA IMS6F SIMS로 질량 분석을 수행하였다. SIMS 원으로는 1.11 kV와 10.68~10.92 nA의 Cs⁺ 이온이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따른 YMnO₃ 박막의 식각 특성을 알아보기 위하여, Cl 라디칼, Cl₂, Ar의 밀도를 가스 혼합비를 변화시키면서 OES를 이용하여 측정하였다. 그림 1은 가스 혼합비에 따른 Cl (436 nm), Cl₂ (257.9 nm), Ar (750.4 nm)의 방출 세기를 나타낸 것이다. Cl₂ 양이 증가함에 따라 Cl₂의 방출 세기는 증가하고 Ar은 급격히 감소한다. Cl의 방출 세기는 Cl₂/Ar 가스 혼합비가 증가함에 따라 감소하는데, 이는 Ar 이온 충돌에 의한 Cl₂ 분자의 해리가 감소되어 Cl 라디칼의 밀도가 감소하는 것으로 판단된다.

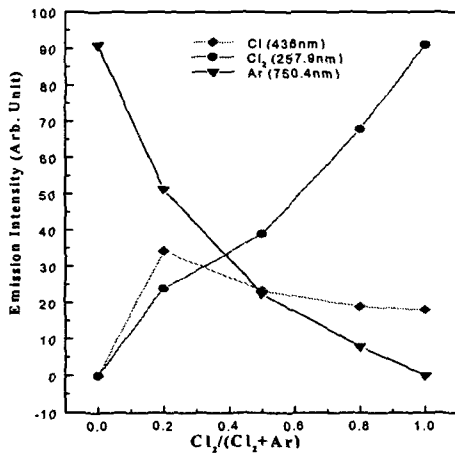


그림 1. OES를 이용한 Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따른 Cl, Cl₂, Ar의 광 방출 세기

그림 2는 Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따른 YMnO₃ 박막의 식각율과 완충층으로 사용되는 CeO₂ 및 Y₂O₃, 마스크 물질로 사용되는 PR 및 전극물질인 Pt와의 선택비를 나타낸 것이다. 이때 600 W의 rf 전력, -200V의 직류 바이어스 전압, 10 mTorr의 반응로 압력과 20 °C의 substrate 온도로 고정시켰다. Cl 비

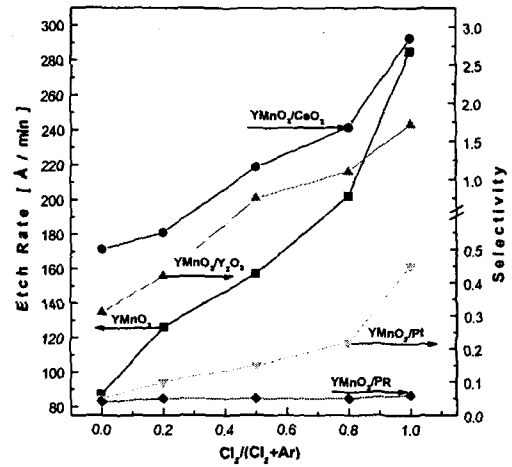


그림 2. Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따른 YMnO₃의 식각율 및 CeO₂, Y₂O₃, Pt, PR에 대한 YMnO₃의 선택비

율이 높을수록 YMnO₃ 박막의 식각율은 증가하였다. Cl₂/Ar 가스 혼합비가 10/0인 조건에서 YMnO₃ 박막의 최대 식각율은 285 A/min이었다. 이는 YMnO₃ 박막을 식각하는데 Cl 라디칼에 의한 화학적인 식각이 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링에 비해 더욱 효과적으로 작용하기 때문이다. Cl₂/Ar 가스 혼합비가 증가함에 따라 CeO₂와 Y₂O₃에 대한 YMnO₃ 박막의 선택비는 빠르게 증가한다. 반면에, Pt에 대한 YMnO₃ 박막의 선택비는 천천히 증가하며 PR의 경우는 거의 일정하고 매우 낮다. Cl₂/Ar 가스 혼합비가 10/0인 조건에서 CeO₂, Y₂O₃, Pt 및 PR에 대한

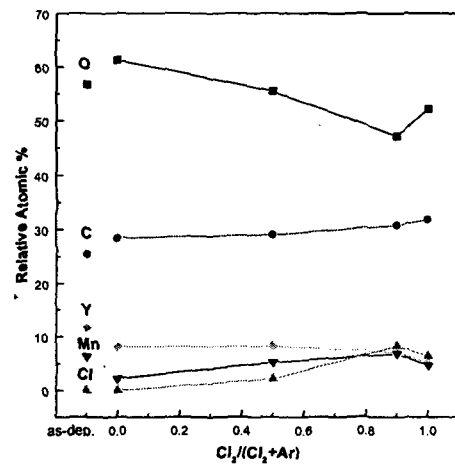


그림 3. Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막 표면에서의 상대적인 원소비.

YMnO₃ 박막의 선택비는 각각 2.85, 1.72, 0.45, 0.06 이었다.

그림 3은 Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막 표면의 상대적인 원소비를 나타내었다. Y의 상대적인 원소비는 Cl₂ 100%일 때 가장 적은 양을 나타내었다. 이는 Y이 Cl 라디칼과 반응하여 YCl_x를 형성하여 표면에서 탈착되어 제거되는 것으로 판단된다. Mn의 경우에는 Ar 100%일 때 가장 적은 양을 나타내는데, 이는 Ar 이온 충돌에 의해 Mn-O 결합이 깨어지고 Mn이 표면에서 제거되기 때문이라 판단된다.

YMnO₃ 박막과 Cl 라디칼사이의 화학적인 결합을 알아보기 위해서 XPS narrow scan을 수행하였다.

그림 4는 Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막 표면의 (a) Y 3d, (b) Mn 2p, (c) Cl 2p의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4 (a)에서 Y 3d 스펙트럼은 156.8 eV와 158.85 eV에서 각각 Y-O (3d_{5/2})와 Y-O (3d_{3/2})의 double peak을 가지고 있다. 식각 후의 시료에서는 155.1 eV와 157.15 eV 정도의 결합에너지를 가지는 각각 Y-Cl (3d_{5/2})와 Y-Cl (3d_{3/2}) peak이 존재하는 것으로 생각된다. Cl₂/Ar 가스 혼합비가 증가함에 따라 Y-O peak은 감소하면서 넓어졌다. 이는 Y과 Cl 라디칼 사이에 화학적인 반응이 일어나서 Y이 제거되고 또한 YCl_x가 일부 표면에 잔류함을 알 수 있다.

그림 4(b)는 Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막 표면의 Mn 2p의 narrow 스펙트럼을 나타낸 것이다. Mn 2p 스펙트럼은 641.6 eV와 652.65 eV에서 각각 Mn-O (2p_{3/2})와 Mn-O (2p_{1/2})의 peak이 나타난다. 640.5~642.4 eV에서 여러 Mn-O(2p_{3/2})

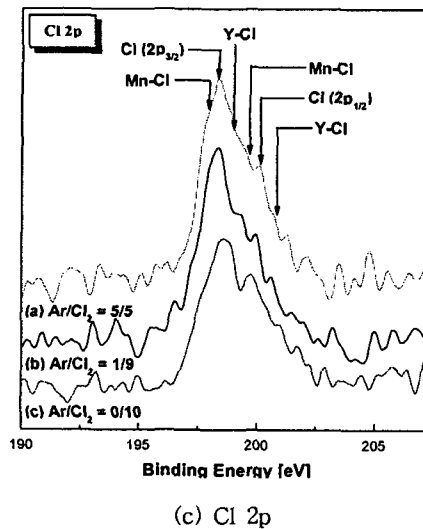
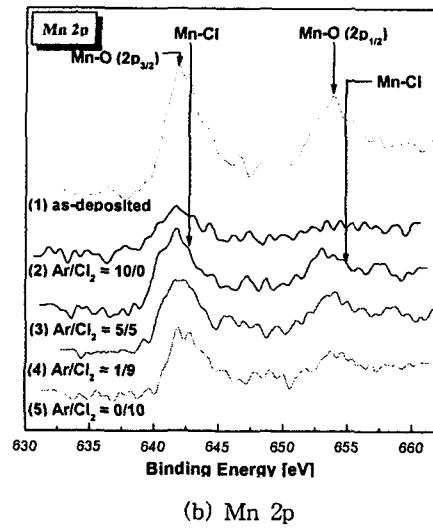
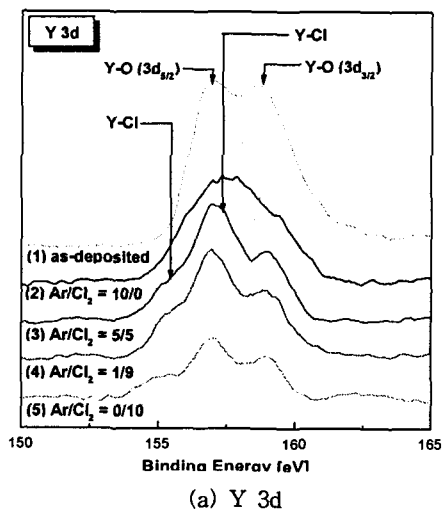


그림 4. Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 표면의 (a) Y 3d, (b) Mn 2p, (c) Cl 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼.

peak과 641.8~642.2 eV에서 MnCl_x peak이 나타나므로, Mn 2p peak의 정확한 peak 해석은 어렵다. Cl₂/Ar 가스 혼합비가 증가함에 따라 Mn-O peak은 감소하는 반면, MnCl_x peak은 증가하였고 Cl₂/Ar = 0/10에서는 가장 적은 peak이 나타난다. Mn-Mn 결합은 Mn-Cl 결합에 비해 결합력이 약하므로 Ar 이온 충돌에 의해 쉽게 결합이 깨어지고 제거되는 것으로 판단된다.

그림 4(c)는 Cl₂/Ar 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막에서의 Cl 2p narrow scan 스펙트럼을

나타낸 것이다. Cl 2p peak은 198.5 eV와 200.1 eV의 결합에너지에서 각각 Cl 2p_{3/2}와 Cl 2p_{1/2}의 double peak으로 나타난다. YMnO₃ 박막 식각 시에 금속 (Y, Mn)과 Cl 라디칼과의 화학 반응이 일어나므로, Cl 2p peak은 각각 Cl, Y-Cl 및 Mn-Cl peak으로 나눌 수 있다. 그러나 (Y, Mn)-Cl peak이 존재할 것이라는 것은 알 수 있으나, 이들의 정확한 결합에너지를 발견하는 것은 어렵다. Mn-Cl peak은 Cl peak보다 낮은 결합에너지에, Y-Cl peak은 Cl peak보다 높은 결합에너지에서 존재하는 것으로 판단된다. (Y, Mn)-Cl 할로젠 화합물 peak의 세기는 화학 반응이 증가함에 따라 증가하므로 Cl peak은 Cl₂/Ar 가스 혼합비가 증가함에 따라 넓어진다.

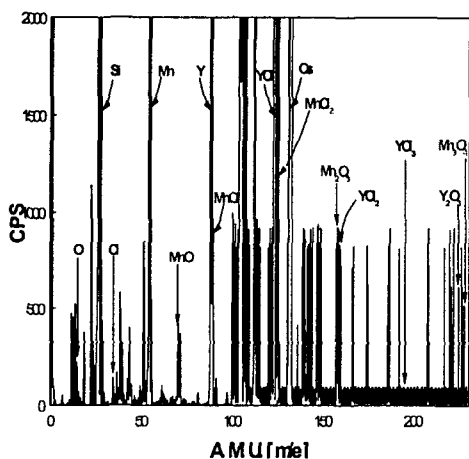


그림 5. Cl₂/Ar = 8/2인 조건에서 식각한 YMnO₃ 표면에서의 SIMS 질량 분석.



그림 6. Cl₂/Ar = 8/2인 조건에서 식각한 YMnO₃ 박막의 SEM 단면 사진

XPS 분석 결과를 검증하기 위하여 Cl₂/Ar = 8/2인 조건에서 식각된 YMnO₃ 박막 표면의 SIMS 분석을

수행하였다. 그림 5에서 YCl, YCl₂, MnCl 및 MnCl₂와 같은 할로젠 화합물이 존재함을 알 수 있다. 또한 MnO, MnO₂, Mn₂O₃ 등의 다양한 형태의 망간 산화물이 YMnO₃ 박막에 존재하는 것도 알 수 있다.

그림 6은 Cl₂/Ar 가스 혼합비가 0.8인 조건에서 식각된 YMnO₃ 박막의 SEM 단면 사진이다. 약 65° 정도의 기울기를 보이며 측벽에 잔류물이 없는 것을 알 수 있다.

4. 결론

YMnO₃ 박막의 최대 식각율은 Cl₂/Ar 가스 혼합비가 10/0인 조건에서 285 A/min이었으며, 이 때의 CeO₂, Y₂O₃, Pt 및 PR에 대한 YMnO₃ 박막의 선택비는 각각 2.85, 1.72, 0.45, 0.06이었다. YMnO₃ 박막은 Cl 라디칼에 의한 화학적 식각이 효과적임을 알 수 있다. Y는 화학적인 식각에 의해 보다 효과적으로 제거되는 반면, Mn은 Ar 이온 충돌에 의해 효율적으로 제거된다. Cl₂/Ar 가스 혼합비가 8/2의 조건에서 식각된 YMnO₃ 박막의 SIMS 분석 결과에서 YCl, YCl₂, MnCl 및 MnCl₂ 등의 YCl_x, MnCl_x가 존재함을 알 수 있다. 식각된 YMnO₃ 박막의 SEM 단면 사진에서 약 65° 정도의 기울기와 측벽에 잔류물이 없는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 2000년도 대학기초연구지원 사업비의 지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

- [1] T. Hanyu, H. Kimura, M. Kameyama, Multiple-valued content-addressable memory using metal-ferroelectric-semiconductor FETs", Proc. IEEE International Symposium on Multiple-Valued Logic, pp. 30-35, 1999.
- [2] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, and T. Ito, "Epitaxially grown YMnO₃: New candidate for nonvolatile memory devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 7, pp.1011-1013, 1996.
- [3] 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, L1601-L1603, 1997.