

## Ar/Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 고밀도 플라즈마를 이용한 강유전체 YMnO<sub>3</sub>의 건식식각 특성연구

### Dry Etch Characteristic of Ferroelectric YMnO<sub>3</sub> Thin Films Using High Density Ar/Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> PAr/Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 고밀도 plasma

박재화\*, 김창일\*, 장의구\*, 이철인\*\*, 이병기\*\*\*

(Jae-Hwa Park, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, Cheol-In Lee, Byeong-Ki Lee)

#### Abstract

Etching behaviors of ferroelectric YMnO<sub>3</sub> thin films were studied by an inductively coupled plasma (ICP). Etch characteristic on ferroelectric YMnO<sub>3</sub> thin film have been investigated in terms of etch rate, selectivity and etch profile. The maximum etch rate of YMnO<sub>3</sub> thin film is 300 Å/min at Ar/Cl<sub>2</sub> of 2/8, RF power of 800W, dc bias voltage of 200V, chamber pressure of 15mTorr and substrate temperature of 30°C. Addition of CF<sub>4</sub> gas decrease the etch rate of YMnO<sub>3</sub> thin film. From the results of XPS analysis, YF<sub>x</sub> compounds were found on the surface of YMnO<sub>3</sub> thin film which is etched in Ar/Cl/CF<sub>4</sub> plasma. The etch profile of YMnO<sub>3</sub> film is improved by addition of CF<sub>4</sub> gas into the Ar/Cl<sub>2</sub> plasma. These results suggest that fluoride yttrium acts as a sidewall passivants which reduce the sticking coefficient of chlorine on YMnO<sub>3</sub>.

**Key Words** : Ferroelectric, YMnO<sub>3</sub>, ICP

#### 1. 서 론

최근 강유전체를 이용한 메모리 소자인 FRAM 이 소자의 비휘발성과 고속 액세스 속도로 인해 차세대 메모리 소자로서 주목받고 있다.<sup>[1]</sup> 특히 FRAM 가운데 별도의 캐패시터가 없는 단일 트랜지스터형인 NDRO (nondestructive-readout) MFS (metal-ferroelectric-semiconductor) FRAM 이 작은 메모리 셀 사이즈와 우수한 피로(fatigue)특성으로

차세대 메모리 소자로 대체될 가능성이 크다. 그러나 MFSFET 구조의 적용을 위해서는 강유전체의 강유전성 뿐만 아니라 실리콘과 강유전체의 계면 특성 또한 우수해야 한다. YMnO<sub>3</sub> 박막은 이러한 특성을 가지는 우수한 강유전체로 Pb, Bi와 같은 휘발성 물질을 포함하지 않으며 비교적 적은 비유전율( $\epsilon_r=20$ )을 갖는다. YMnO<sub>3</sub> 박막의 성장은 국내외에서 지속적으로 연구가 진행되고 있어 어느 정도 안정화에 들어갔으나<sup>[2],[3]</sup> 소자의 집적화에 필수적인 패터닝에 대한 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 YMnO<sub>3</sub> 박막 식각에 있어서 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 대한 CF<sub>4</sub>의 영향을 조사하였다. 식각시의 CF<sub>4</sub> 가스 첨가효과를 알아보기 위해 CF<sub>4</sub> 농도에 따라 식각 속도와 선택비를 관찰하였

\* : 중앙대학교 전자전기공학부

(서울 동작구 흑석동 221,

Fax : 02-812-9651

E-Mail : cikim@cau.ac.kr)

\*\* : 안산공대 전기과

\*\*\* : 인천기능대 전기과

으며, 반응 챔버안의 플라즈마 상태를 진단하기 위해 optical emission spectroscopy(OES)를 사용하였다. 식각후  $YMnO_3$  박막 표면의 화학적 상태를 검사하기 위해 XPS를 사용하였고 식각 이후의 식각 프로파일을 SEM을 이용하여 관찰 하였다.

## 2. 실험

$YMnO_3$  박막을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 sol-gel 법으로 코팅한 후 페로브스카이트(perovskite)상 결정 성장을 위해 산소 분위기에서 850°C에서 1시간동안 열처리 하였다.

이와 같이 준비된  $YMnO_3$  박막을 ICP (inductively coupled plasma)를 이용하여 식각하였다. ICP 공정 챔버 상부에 위치한 평판 구리 코일에 13.56MHz의 rf 소스 파워를 인가했으며, dc 바이어스를 조절하기 위하여 별도의 13.56MHz rf 소스파워를 하부전극에 인가했다. Ar과 Cl<sub>2</sub>의 비가 2/8인 조건인 플라즈마 상태에서  $YMnO_3$  박막의 식각률이 최대를 나타내었으므로 CF<sub>4</sub>의 영향을 살펴보기 위해 Ar/Cl<sub>2</sub>를 2/8로 고정시킨 채 CF<sub>4</sub>의 비를 10-30% 까지 증가시키면서 식각했다. 또한 Pt와 산화막과의 선택비를 관찰하기 위해 각각 같은 조건에서 Pt와 SiO<sub>2</sub>를 식각하였다. 이때의 공정 변수로 rf 소스파워는 800W, dc 바이어스 전압 -200V, 반응 챔버 압력 15mTorr, 기판의 온도는 30°C로 고정하였다. 식각속도는  $\alpha$ -step surface profiler (TENCOR)를 사용하여 측정하였으며, CF<sub>4</sub> 가스 농도비에 따른 반응 챔버안의 Cl, F 라디칼과 Ar 이온의 상대적인 비를 알아보기 위해 OES (NANOTEK-NTSU101)를 사용하였다. 각 가스 혼합조건에 따른  $YMnO_3$  박막의 표면상태를 관찰하기 위하여 XPS(ESCALAB 220-IXL)를 이용하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al K  $\alpha$ (1486.6 eV) 방사를 사용하였고, 식각 프로파일을 관찰하기 위해 SEM을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 대한 CF<sub>4</sub> 첨가가  $YMnO_3$  식각에 미치는 영향을 살펴보기 위해 OES를 사용하였다. 그림 1은 Ar/Cl<sub>2</sub>의 비율이 일정한 플라즈마에 CF<sub>4</sub> 가스의 혼합비를 증가시키에 따른 Ar 이온 및 Cl, F 라디칼의 상대적 변화를 나타내고 있다. CF<sub>4</sub> 가스의 혼합비가 증가함에 따라 F 라디칼(703.7nm)의 비가 증가함을 볼수 있고 이와는 반대로 Ar의 (750.4nm)의 상대적인 비는 감소함을

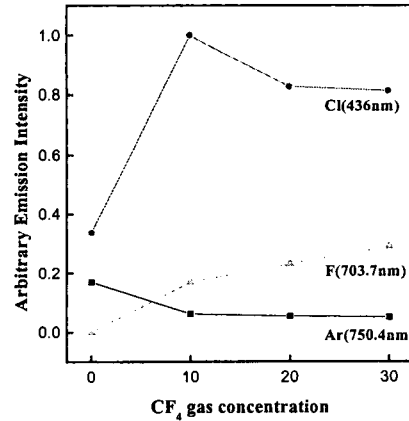


그림 1. CF<sub>4</sub> gas 혼합비에 따른 라디칼의 광 방출세기.  
Fig. 1. Optical emission intensity as a function of additive contents of CF<sub>4</sub>.

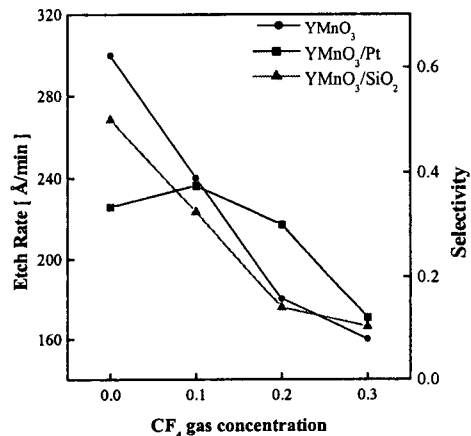


그림 2. CF<sub>4</sub> 가스 혼합비에 따른  $YMnO_3$  식각률 및  $YMnO_3$  대 Pt, SiO<sub>2</sub>의 선택비.  
Fig. 1. The etch rate and selectivities of  $YMnO_3$ , Pt and SiO<sub>2</sub> as a function of additive contents of CF<sub>4</sub>.

관찰할 수 있다. Cl 라디칼의 경우 CF<sub>4</sub>의 혼합비가 10%일 경우 최대값을 나타낸다. 이 결과는 소량의 CF<sub>4</sub> 가스를 Cl<sub>2</sub> 조건에 넣었을 경우 CF<sub>4</sub>와 Cl<sub>2</sub>의 화학반응으로 인해 Cl 라디칼을 증가시키는 것으로 판단된다.<sup>[4]</sup>

그림 2는  $YMnO_3$  와 Pt 및 SiO<sub>2</sub>의 식각률을 CF<sub>4</sub>의 혼합비에 대해 나타낸 것이다.  $YMnO_3$  박막의 최대 식각률은 CF<sub>4</sub>를 첨가하지 않았을때 300Å/min의 최대값을 나타내었으며 CF<sub>4</sub>의 혼합비가 증가함에 따라  $YMnO_3$  박막의 식각률은 떨어

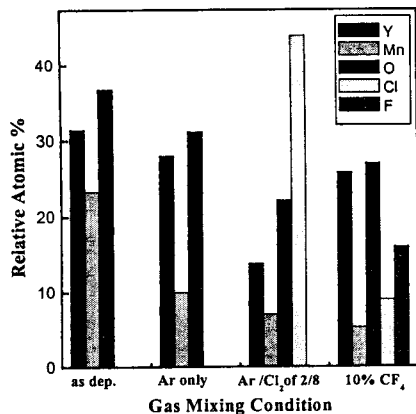


그림 3. 가스 혼합비에 따른 YMnO<sub>3</sub> 박막 표면의 상대적 원소비.

Fig. 3. The relative atomic percentage of etched YMnO<sub>3</sub> thin film surface.

지는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 YMnO<sub>3</sub> 박막은 F 라디칼에 의한 화학적 식각보다 물리적인 Ar 이온 충돌에 도움을 받은 Cl과의 화학적 식각에 의해 효과적으로 제거됨을 알 수 있다. 이때의 Pt와 SiO<sub>2</sub>의 선택비는 각각 0.5와 0.33이었다. CF<sub>4</sub>의 첨가는 YMnO<sub>3</sub> 식각률을 떨어뜨리는데 이는 YF<sub>x</sub>나 MnF<sub>x</sub> 형태의 화합물이 YCl이나 MnCl 보다 높은 녹는점과 끓는점을 가지고 있기 때문이라고 판단된다.

그림 3은 다양한 가스혼합비에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막 표면의 상대적 원소비를 나타내고 있다. 이트륨(Yttrium)의 상대적 원소비는 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스의 비가 2/8인 조건에서 최소값을 가지며 CF<sub>4</sub> 가스가 10% 첨가 되었을 경우 식각된 YMnO<sub>3</sub> 표면에서의 Y의 상대적 원소비가 증가하는 것을 볼 수가 있다. 반면에 CF<sub>4</sub> 가스를 첨가했을 경우 Cl의 상대적 원소비는 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 Y는 Cl과의 화학적 결합으로 YCl<sub>x</sub> 화합물을 형성하고 YMnO<sub>3</sub> 박막의 표면에서 제거되는 것으로 판단할 수 있다. OES의 결과에서 CF<sub>4</sub>의 첨가는 Cl 라디칼의 증가 효과를 일으키지만 전기음성도가 큰 F 라디칼이 Y와 더 효과적으로 반응하고 부산물인 비휘발성 YF<sub>x</sub> 화합물에 의해 식각률이 떨어지는 것으로 판단된다. Mn의 경우 Ar에 의한 물리적 식각만 했을 경우 상대적 원소비가 급격히 감소하고 Cl<sub>2</sub>나 CF<sub>4</sub>를 혼합했을 경우 비교적 일정하게 유지되는 경향을 보이고 있는데 이는 Mn의 경우는 물리적 식각에 의해 효과적으

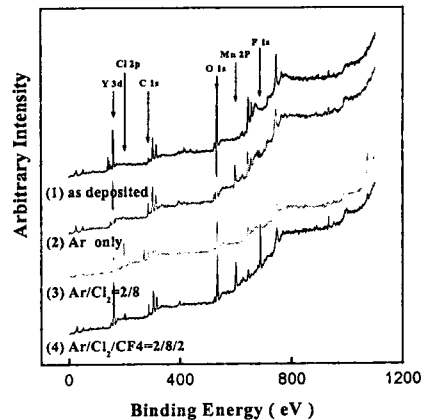


그림 4. 가스 혼합비에 따른 YMnO<sub>3</sub> 박막의 XPS wide scan 스펙트럼.

Fig. 4. XPS wide scan spectra of YMnO<sub>3</sub> thin film etched at various gas mixing ratio.

로 제거되고 있음을 보여주고 있다. O의 경우 Y와 유사한 경향성을 보이고 있는데 이는 Y-O 결합이 Y-Cl 결합으로 바뀌면서 제거되는 것으로 판단된다.

그림 4는 다양한 가스 혼합비에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 XPS wide scan 스펙트럼을 보이고 있다. 그림 4에서 보는바와 같이 다양한 가스조건에 따라서 F, Cl, Y, Mn 그리고 O의 스펙트럼이 나타나는 것을 관찰할 수 있다.

그림 5는 (a) Y 3d, (b) Mn 2p 및 (c) Cl 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 5(a)는 Y 3d의 narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. Y 3d는 doublet 형태로 159.9와 161.95 eV에서 각각 3d<sub>5/2</sub>와 3d<sub>3/2</sub> 피크가 나타났다. Y-O 결합은 Ar/Cl<sub>2</sub>의 비가 2/8인 조건에서 최소값을 나타냈고 CF<sub>4</sub>를 첨가했을 경우 Y-F 피크(158.5와 160.55 eV)가 나타나면서 Y-O 피크가 증가했다. CF<sub>4</sub>를 첨가했을 경우 Cl 라디칼이 증가함에도 불구하고 CF<sub>4</sub> 첨가 조건에서 Y-O 결합이 증가한 결과로부터 Y와 F의 결합에 의한 부산물인 YF<sub>x</sub>가 표면 보호막으로 작용해 Y와 Cl의 결합을 방해하는 것으로 판단된다. 그림 5(b)는 Mn의 narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. Mn 2p 피크도 doublet 형태로서 Mn 2p<sub>3/2</sub>와 Mn 2p<sub>1/2</sub>가 각각 645.2와 656.9eV에 각각 위치하고 있다. Ar에 의한 물리적 식각일 경우 Mn-O 결합의 피크가 감소하는 것으로부터 Mn-O 결합이 효과적으로 깨어지는

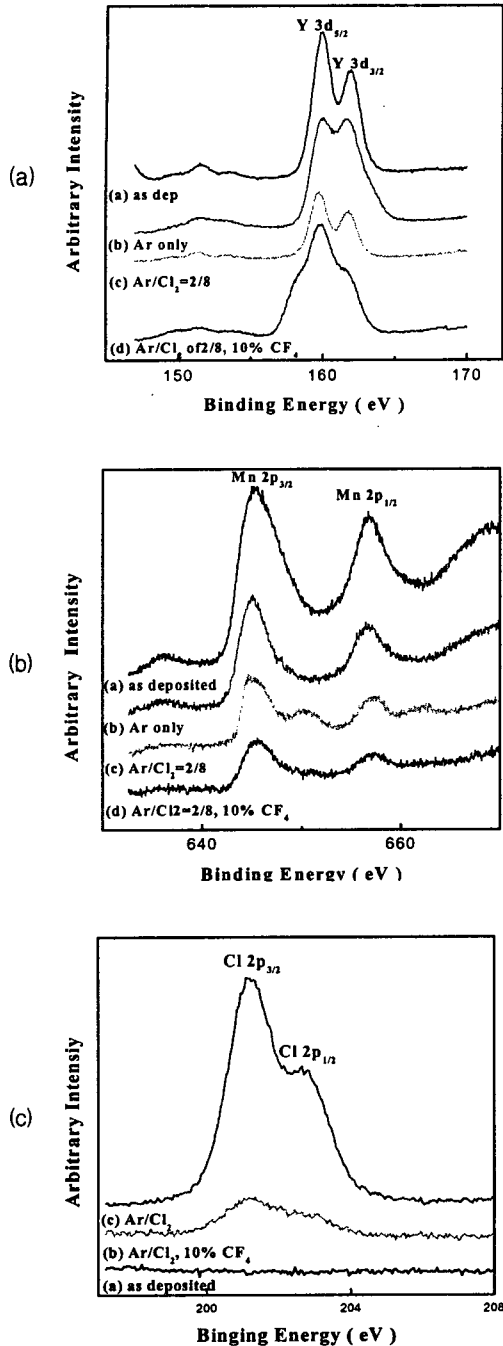


그림 5. 가스 혼합비에 따른 식각된  $YMnO_3$  박막의 (a) Y 3d, b) Mn 2p 및 (c) Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5. (a) Y 3d, (b) Mn 2p and (c) Cl 2p XPS narrow scan spectra of etched  $YMnO_3$  thin films.

것을 판단할 수 있다. 관찰할 수가 있다. 또한  $Ar/Cl_2$  2/8의 가스 혼합조건일 경우 Mn-Cl 피크(645.2와 656.9eV)가 나타나는 것과  $CF_4$  첨가의 경우 Mn-Cl 피크는 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이에 대한 명확한 이해를 위해 Cl 2p 피크를 관찰하였다. 그림 5(c)는 Cl의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. Cl 피크는 201.2와 202.8eV의 결합에너지에서 존재한다. Cl narrow scan 스펙트럼에서  $CF_4$ 를 첨가할 경우 Cl피크가 급격하게 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 결합이 줄어드는 것을 관찰할 수가 있다. 따라서 각각의 물질에 대한 XPS 분석 결과로부터 F가 Y와 반응하여 Cl이  $YMnO_3$ 와 반응하지 못하게 하는 보호막으로 작용하는 것으로 판단된다. 또한 SEM을 통한 식각 프로파일의 관찰 결과 식각 프로파일이 개선된 것을 확인할 수가 있었다. 이는  $YF_x$ 가 식각공정시 측벽 보호막으로 작용하여 Cl 라디칼에 의한 등방성 식각을 방지한 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 논문은  $YMnO_3$  박막을  $Ar/Cl_2/CF_4$  가스 혼합비에 따라 ICP 시스템을 이용하여 식각하였다.  $YMnO_3$  박막의 최대 식각률은  $Ar/Cl_2$ 의 비가 2/8인 조건에서 300Å/min이었으며, Pt와  $SiO_2$ 의 선택비는 각각 0.5와 0.33이었다. XPS 분석 결과로부터  $Ar/Cl_2/CF_4$  플라즈마에서 식각된  $YMnO_3$  표면에서 Y-F 형태의 결합이 있음을 확인하였고  $YF_x$  화합물이 Cl 라디칼과  $YMnO_3$  박막간의 화학적 결합을 막는 보호막 역할을 해 식각 프로파일을 향상시키는 것을 확인하였다.

#### 참고 문헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Araujo. Science, **246**, 140, 1989.
- [2] 김제헌. 강승구, 김웅수, 김유택, 심광보, J. Korean Ceramic Society, Vol. 37, No. 7, 665, 2000.
- [3] H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura, and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys, Vol 38, 5448, 1999.
- [4] Jin-Ki Jung and Won-Jong Lee, Jpn. J. Appl. Phys, Vol 40, 1408, 2001.