

강유전체 $YMnO_3$ 박막의 건식식각 특성연구

김인표, 박재화, 김경태, 김창일, 장의구, 엄준철*

중앙대학교, 서울정수기능대학*

Study of dry etching chrateristics of freeoelectric $YMnO_3$ thin films

In-Pyo Kim, Jae-Hwa Park, Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, and Joon-Chul Eom*
ChungAng University, Seoul Jeongsu Polytechnic College*

Abstract

Ferroelectric $YMnO_3$ thin films were etched with Ar/Cl_2 and CF_4/Cl_2 inductively coupled plasma (ICP). The maximum etch rate of $YMnO_3$ thin film was $300 \text{ \AA}/\text{min}$ at a Ar/Cl_2 gas mixing ratio of 2/8, a RF power of 800 W, a dc bias of 200 V, a chamber pressure of 15 mTorr, and a substrate temperature of $30 \text{ }^\circ\text{C}$. From the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, yttrium not only etched by chemical reactions with Cl radicals, but also assisted by Ar ion bombardments in Ar/Cl_2 plasma. In CF_4/Cl_2 plasma, yttrium are remained on the etched surface of $YMnO_3$ and formed of nonvolatile YFx compounds Manganese etched effectively by chemical reactions with Cl and F radicals. From the X-ray diffraction (XRD) analysis, the (0004) diffraction peak intensity of the $YMnO_3$ thin film etched in Ar/Cl_2 plasma shows lower value than that in CF_4/Cl_2 plasma. It is indicates that the crystallinty of $YMnO_3$ thin film is more easily damaged by the Ar ion bombardment than the changes of stoichiometry due to nonvolatile etch by-products.

Key Words : Ferroelectric, $YMnO_3$, ICP

1. 서 론

최근 FRAM(ferroelectric random access memory)이 차세대 메모리 소자로 주목을 받고 있다. $YMnO_3$ 박막은 FRAM 적용을 위한 우수한 강유전체로서 실리콘 기판으로 침투해 점결함을 만드는 Pb, Bi와 같은 휘발성 물질을 포함하지 않고, 실온에서 약 20 F/m의 비교적 작은 유전율을 가진다. 현재 $YMnO_3$ 박막에 대한 연구[1],[2]는 어느 정도 실용화하는 단계까지 이르렀으나 FRAM 소자의 집적화에 있어 필수적인 $YMnO_3$ 박막의 식각 기술에 의한 패터닝에 대한 연구[3]는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 ICP (inductively coupled plasma)를 이용해 Cl_2 가스에 CF_4 및 Ar 가스를 각각 첨가했을 때의 $YMnO_3$ 박막의 식각률 및 식

각 매커니즘을 비교하였고 damage 특성을 조사하였다.

2. 실험

강유전체 $YMnO_3$ 박막을 ICP(inductively coupled plasma)를 이용하여 식각 하였다. ICP 공정 챔버 상부에 위치한 평판 구리 코일에 13.56 MHz의 RF 소스 파워를 인가했으며, dc 바이어스를 조절하기 위하여 별도의 13.56 MHz RF 소스 파워를 하부전극에 인가했다.

Cl_2 플라즈마에 대한 Ar 과 CF_4 가스의 첨가효과를 알아보기 위하여 $YMnO_3$ 박막을 Ar/Cl_2 CF_4/Cl_2 플라즈마를 이용하여 식각 하였다. 온도는 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정하였다. 식각속도는 α -step surface profiler (KLA TENCOR)를 사용하여 측정하였으

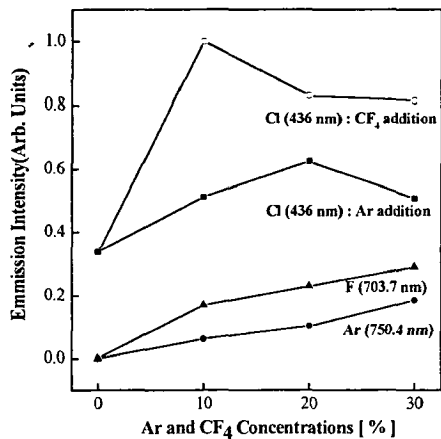


그림 1. Ar 및 CF₄ 가스혼합비에 따른 Ar 이온, Cl 라디칼, F 라디칼의 광 방출 세기

며, CF₄ 가스 첨가비에 따른 반응 챔버안 플라즈마 상태를 진단하기 위해 OES (NANOTEK-NTSUI01)를 사용하였다. 각 가스 혼합조건에 따른 YMnO₃ 박막의 표면에서의 화학적 결합 상태를 관찰하기 위하여 XPS (ESCALAB 220-IXL)를 이용하였다. 식각된 박막의 morphology를 조사하기 위하여 AFM (PSI, Autoprobe CP)을 이용하였다. 또한 YMnO₃ 박막의 식각후 결정성의 변화를 분석하기 위하여 XRD (Rigaku-D/Max)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Cl₂ 플라즈마에 대한 Ar 및 CF₄ 첨가가 YMnO₃ 식각에 미치는 영향을 살펴보기 위해 OES를 사용하여 Ar 및 CF₄ 첨가 농도에 따른 Ar(750.4 nm) 이온 및 Cl(4360 nm), F (703.7 nm) 라디칼의 변화를 살펴보았다. 그림 1은 Cl₂ 플라즈마에 Ar 과 CF₄ 가스의 비를 증가 시켰을 때의 Ar 이온 및 Cl, F 라디칼의 상대적 변화를 나타내고 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 Ar/Cl₂ 플라즈마에서는 첨가된 Ar의 농도가 20 %일 때까지 Cl 라디칼이 증가하며 Ar의 농도가 20 % 이상으로 증가하면 Cl 라디칼은 감소한다. Ar 첨가시의 Cl 라디칼의 증가는 Ar 이온 충격에 의한 transparency effect 때문이며 Ar 이 20 % 이상 증가시 Cl 라디칼의

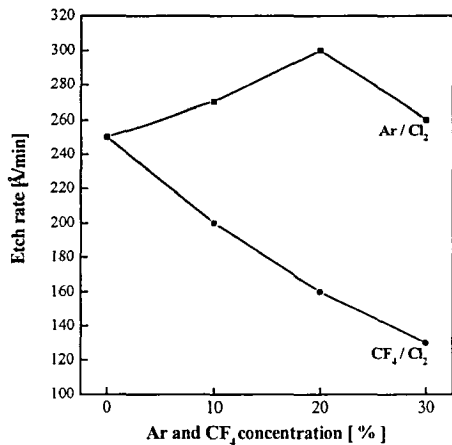


그림 2. Ar 및 CF₄ 가스혼합비에 따른 YMnO₃ 박막의 식각속도

감소는 공정챔버 안으로 유입되는 Cl₂ 분자들의 감소에 기인한다. CF₄/Cl₂ 플라즈마에서의 Cl 라디칼의 경우 CF₄의 첨가 농도가 10%까지 급격하게 증가하다가 이후로 서서히 감소하는 경향성을 관찰할 수 있다. 이 결과는 소량의 CF₄ 가스를 Cl₂ 조건에 넣었을 경우 식 $Cl_2 + F \rightarrow FCl + Cl$ 와 $Cl_2 + CF_2 \rightarrow CClF_2 + Cl$ 의 화학반응으로 Cl 라디칼을 증가시키는 것으로 보고된바 있다.[4] 그러나 CF₄의 농도가 10 % 이상일 경우 Cl 라디칼은 감소하는데 이 또한 공정챔버 안으로 유입되는 Cl₂ 분자들의 감소에 기인한 것으로 판단된다.

그림 2는 Cl₂ 플라즈마에 첨가된 Ar 및 CF₄ 가스의 첨가비에 따른 YMnO₃ 박막의 식각률을 나타낸 것이다. YMnO₃ 박막의 최대 식각률은 Ar/Cl₂의 가스혼합비가 2/8인 조건에서 300 Å/min의 최대 값을 나타내었으며 이때의 공정변수는 각각 800 W의 RF 전력, -200 V의 dc 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로 압력 및 30 °C의 기판 온도이었다. Ar/Cl₂ 플라즈마 내에서의 YMnO₃ 박막의 식각률은 Ar의 농도가 20 %까지 증가함에 따라 증가하다가 Ar의 농도가 20 % 이상에서는 감소한다. 이러한 결과는 YMnO₃ 박막이 Ar 이온충격에 의해 해리된 Cl 라디칼과의 화학적 반응과 물리적인 Ar 이온 충격으로 효과적으로 제거됨을 보여준다. 그러나 그림 2에서 보는바와 같이 CF₄/Cl₂ 플라즈마에서는 CF₄의 첨가량이 증가함

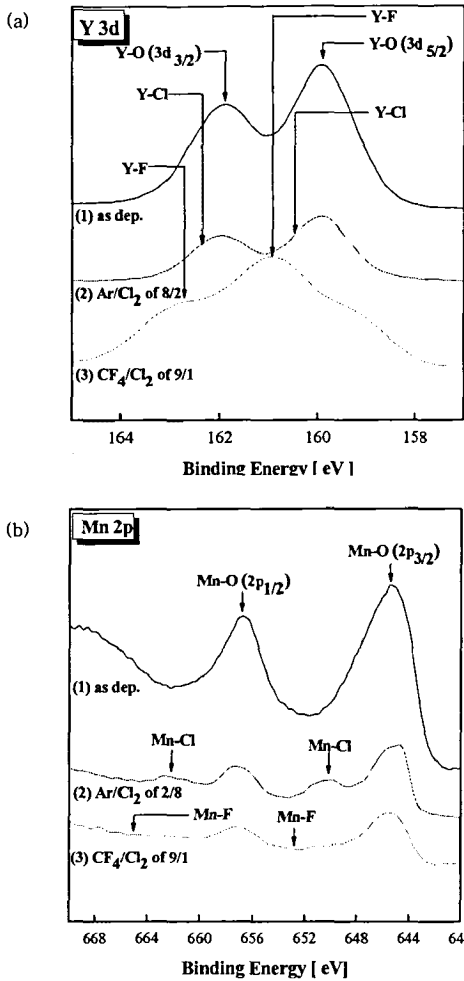


그림 3. 식각된 YMnO₃ 박막의 (a) Y3d, (b) Mn 2p narrow scan 스펙트럼

에 따라 YMnO₃ 박막의 식각률은 Cl 라디칼의 증가에도 불구하고 떨어지는 것을 볼 수 있다.

Ar/Cl₂ 및 CF₄/Cl₂ 가스 혼합조건에서 식각된 YMnO₃ 박막 표면에서의 Cl 과 F 그리고 YMnO₃ 박막과의 화학적 결합상태를 조사하기 위해 XPS 분석을 하였다. 그림 3은 식각전의 YMnO₃ 박막표면과 Ar/Cl₂ 가스혼합비가 2/8 그리고 CF₄/Cl₂ 의 가스혼합비가 1/9인 조건에서 식각된 YMnO₃ 박막 표면의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다.

그림 3(a)는 Y 3d의 XPS narrow scan 스펙트럼이다. 그림 3 (a)에서 Y-O 3d는 doublet 형태로 159.9와 161.95 eV에서 각각 Y-O 3d_{5/2} 와 Y-O

3d_{3/2} 피크가 나타났다. Ar/Cl₂의 비가 2/8인 조건에서 식각한 경우 Y-O 결합은 최소 값을 나타내며 이러한 결과로부터 Y-O 결합은 Ar 이온들의 충돌과 Y와 Cl과의 화학적 결합을 통해 쉽게 깨지며 YCl_x 형태의 화합물은 표면에서 효과적으로 제거되는 것으로 판단된다. CF₄를 첨가하여 식각한 경우에는 Y-F 피크가 각각 160.9와 162.95 eV에 나타났다. 그림 3 (a)에서 보이는 바와 같이 Y-F의 결합에너지는 Y-Cl과 Y-O의 결합에너지보다 크고, 피크의 세기 또한 Y-O보다 크다. 이러한 결과로부터 CF₄/Cl₂ 플라즈마에서 F 라디칼은 Cl 라디칼보다 Y와 쉽게 결합하지만 비휘발성인 YF_x가 표면에 잔류하는 것을 알 수 있다. 이러한 비휘발성 식각 부산물은 박막표면의 화학정량비를 바꾸어 결정성을 바꿀 수 있다.

그림 3 (b)는 Mn 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 3 (b)에서 보는 바와 같이 Mn 2p 피크도 doublet 형태로서 Mn 2p_{3/2}와 Mn 2p_{1/2}가 각각 645.2와 656.9 eV에 각각 위치하고 있다. Ar/Cl₂의 혼합비가 2/8인 조건에서 식각된 경우, Mn-O 피크의 세기는 감소하고 Mn-Cl 피크 (650.2와 661.9 eV)가 나타났다. 이러한 결과는 Mn-O 형태의 결합이 Ar 이온의 충돌효과와 Mn과 Cl과의 화학적 반응에 의해 깨지고 MnCl 형태의 화합물은 Ar 이온의 충돌에 도움을 받아 효과적으로 제거된다고 볼 수 있다. CF₄ 첨가의 경우 Mn-Cl 피크는 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 반면에 Mn-O 피크의 경우는 Y-O 피크와는 달리 CF₄를 첨가했을 경우에도 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 Y와 F가 반응하여 형성된 YF_x 형태의 화합물은 YMnO₃ 박막의 식각률을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 YMnO₃ 박막과 Cl 라디칼과의 결합을 막는 표면 보호막으로 작용하는 것으로 해석할 수 있다. CF₄/Cl₂의 가스혼합비가 1/9인 조건에서 식각된 경우 Mn 2p는 Mn-O, Mn-Cl 그리고 Mn-F의 세 가지 결합상태로 있을 것으로 판단된다. 그러나 그림 3(b)로부터 Mn-F의 정확한 결합에너지를 판단하기란 어려우며 다만 Mn-F 피크가 Y 3d 분석결과처럼 Mn-O 나 Mn-Cl 보다 높은 결합에너지를 가질 것이라고 판단된다. 그림 3(b)에서 보는 것처럼 Mn-Cl 피크가 CF₄/Cl₂ 조건에서 감소한 결과로부터 Mn은 F와 Cl 라디칼과의 화학적 결합으로 효과적으로 식각된다고 판단할 수

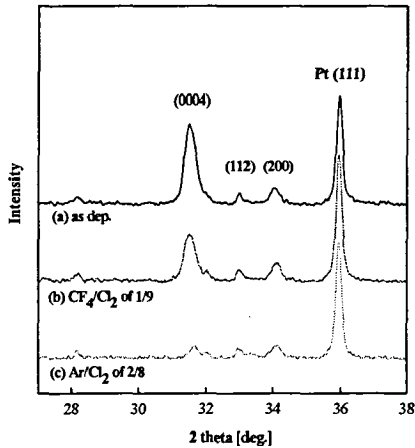


그림 4. 식각된 YMnO₃ 박막의 X선 회절 패턴

있다.

플라즈마 식각이 YMnO₃ 박막의 결정성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 XRD를 이용하여 식각 전후의 결정성을 관찰하였다. 그림 4는 식각전의 YMnO₃ 박막표면과 Ar/Cl₂ 가스혼합비가 2/8 그리고 CF₄/Cl₂ 의 가스혼합비가 1/9인 조건에서 식각된 YMnO₃ 박막표면의 XRD 2θ 의 패턴을 보이고 있다. 그림 4에서 보는 것처럼 식각전의 YMnO₃ 박막은 c-축의 (0004) 피크가 강하게 나타나고 있으며 다른 2차상이 관측되지 않는다. Ar/Cl₂ 플라즈마에서 식각된 경우의 (0004) 피크는 식각전의 (0004) 피크보다 현저히 감소해 c-축 배향성이 없는 반면 CF₄/Cl₂ 에서 식각된 박막의 경우는 (0004) 피크의 세기가 줄어들기는 했으나 c-축 배향성을 유지하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 YMnO₃ 박막은 비휘발성 식각 부산물로 인한 표면에서의 화학정량의 변화보다 Ar 이온에 의한 물리적 충격에 의해 결정성이 쉽게 손상되는 것으로 판단된다.

4. 결론

Ar/Cl₂ 및 CF₄/Cl₂ 플라즈마를 이용한 YMnO₃ 박막의 최대 식각률은 Ar/Cl₂ 의 비가 2/8인 조건에서 300 Å/min 이었다. Cl₂ 에 Ar을 첨가할 경우 YMnO₃ 박막의 식각률은 증가하였고, 반면 CF₄의 첨가는 YMnO₃ 박막의 식각률은 감소 시켰다. 박막표면의 화학반응은 XPS를 이용하여 분석하였다.

Cl₂ 플라즈마에 Ar을 첨가하여 박막을 식각한 경우 Y 와 Mn은 Cl 라디칼에 의한 화학적 식각 및 Ar 이온에 의한 물리적 식각으로 효과적으로 제거되었다. 그러나 CF₄를 Cl₂에 첨가하여 식각한 경우 비휘발성 식각 부산물인 YF_x가 표면에 남아있음을 확인하였다. XRD의 결과로부터 Ar/Cl₂ 플라즈마에서 식각된 YMnO₃ 박막이 CF₄/Cl₂ 플라즈마에서 식각된 박막보다 많은 식각 damage를 받는 것을 확인하였다. 이는 YMnO₃ 박막의 결정성은 비휘발성 식각 부산물에 의한 박막 표면에서의 화학정량의 변화보다 Ar 이온에 의한 물리적 충격에 의해 쉽게 손상되는 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] 윤순길, 최규정, 신용철, 양정환 Pt/SBT/YMnO₃/Si(MFIS)-FET 구조를 위한 YMnO₃ 박막의 영향”, 전기전자재료학회논문지, 12 권, 6호, p. 517, 1999
- [2] 김재윤, 김부근, 김강언, 정수태, 조상희, “Y/Mn 의 혼합비에 따른 YMnO₃ 세라믹의 소결 및 유전특성”, 전기전자재료학회논문지, 13권, 2호, p. 137, 2000.
- [3] 김창일, 장의구, 민병준, “유도결합 플라즈마를 이용한 YMnO₃ 박막의 건식 식각 특성 연구”, 전기전자재료학회논문지, 14권, 2호, p. 93, 2001.
- [4] Jin-Ki Jung, and Won-Jong Lee, “Dry etching Characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ films in CF₄ and Cl₂/CF₄ inductively coupled plasmas”, Jpn. J. Appl. Phys, Vol 40, No. 3A, p. 1408, 2001.