

CF₄/Ar 가스 플라즈마를 이용한 YMnO₃ 박막의 식각 반응연구

Etching Mechanism of YMnO₃ Thin Films in High Density CF₄/Ar Plasma

김동표*, 김창일*, 이철인**
(Dong-Pyo Kim*, Chang-Il Kim*, Cheol-In Lee**)

Abstract

We investigated the etching characteristics of YMnO₃ thin films in high-density plasma etching system. In this study, YMnO₃ thin films were etched with CF₄/Ar gas chemistries in inductively coupled plasma(ICP). Etch rates of YMnO₃ increased up to 20% CF₄ in CF₄/(CF₄+Ar), but decreased with furthermore increasing CF₄ in CF₄/(CF₄+Ar). In optical emission spectroscopy (OES) analysis, F radical and Ar* ions in plasma at various gas chemistries decreased with increasing CF₄ content. Chemical states of YMnO₃ films exposed in plasma were investigated with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). There is a chemical reaction between metal (Y, Mn) and F and metal-fluorides were removed effectively by Ar ion sputtering. YF_x, MnF_x such as YF, YF₂, YF₃ and MnF₃ were detected using SIMS analysis. The etch slope is about 65° and cleasn surface. surface of the etched YMnO₃ thin films was investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). The etch profile was also investigated by scanning electron microscopy (SEM).

Key Words : FRAM, YMnO₃, etching, CF₄/Ar, ICP, XPS, plasma

1. 서 론

최근 강유전체 메모리인 FRAM(ferroelectric random access memory)은 휴대통신장비, 논리IC, 스마트 카드 등에 적용할 경우 성능과 전력소비효율 면

에서 우수하여 각광을 받고 있다[1]. FRAM 메모리 소자는 빠른 쓰기/읽기뿐만 아니라 비휘발성으로 인해 전력공급 없이도 데이터를 저장하는데 상당히 유리하다. 이미 저밀도의 FRAM 제품 시장은 넓게 형성되어 있으며, 많은 잠재 수요자들이 FRAM의 집적도 발전의 추이를 주시하고 있다.

이러한 측면에서 FRAM 메모리 셀의 크기를 줄이고자 다양한 구조적 연구가 진행되고 있지만, 저전력 소비와 셀 크기면에서 특히 각광받고 있는 구조로는 금속-강유전체-반도체-전계효과 트랜지스터(MFSFET: metal ferroelectric semiconductor field effect transistor)이다. 주된 이유로는 소스-드레인

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221,
Fax : 02-812-9651
E-mail : cikim@cau.ac.kr)

** : 안산공대 전기과
2001년 5월 21일 접수, 2001년 6월 26일 1차심사완료
2001년 9월 26일 2차심사완료, 2001년 10월 15일 3차
심사완료

사이에 흐르는 전류를 직접 제어하는 것이 가능하고, 비파괴판독(NDRO: non-destructive read-out)이 가능하다는 점이다. 메모리 셀에서 논리상태는 소스-드레인 사이 채널의 전도도에 의해 결정될 수 있는데, 이는 강유전체 게이트 물질의 분극상태에 의해 변경 가능하다. MFSFET 구조로 제작된 FRAM의 읽기 동작은 비파괴 판독 메모리에 요구되는 강유전물질의 분극상태 변화 없이도 수행될 수 있다. 최근에 강유전체와 Si 기판 사이에 CeO_2 , Y_2O_3 같은 버퍼층을 사용한 MFIS(metal ferroelectric insulator silicon) 구조가 더욱 향상된 강유전체/Si 계면특성을 얻을 수 있는 것으로 제안되었다[2].

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$, YMnO_3 같은 강유전 재료가 비휘발성 메모리의 절연재료로서 적합한 것으로 제안되었지만 이 중 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ 의 경우 비투자율은 높은 반면 Si 기판에 직접 증착할 경우 Bi나 Pb 같은 휘발성 원소들이 쉽게 Si 기판으로 확산해 들어가 점 결함이 되는 큰 단점을 가지고 있다. 반면 YMnO_3 박막은 MFSFET나 MFISFET 구조를 갖는 고집적 FRAM에 적합하다. YMnO_3 는 하나의 분극축(c축)을 가지며, 재산화가 쉽게 되지 않는 장점이 있다. 또한 비트라인에서의 정전용량을 감소시키고, 강유전체 층에 인가된 전압을 증가시키는데 요구되는 낮은 비투자율($\epsilon=20$)을 갖고 있다는 장점이 있다[3-5].

MFSFET 구조로 된 고집적 FRAM을 실현하기 위해서는 YMnO_3 박막을 식각할 경우 측벽에 잔류물이 없는 수직 프로파일 식각 공정이 필수적이다. 유도결합 플라즈마는 수 Torr의 낮은 압력에서도 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^{-3}$ 의 높은 플라즈마 밀도를 형성할 수 있기 때문에 최근 반도체 공정에 이용되고 있다. YMnO_3 박막의 식각에 관한 연구는 거의 없으며, 특히 식각 가스에 대한 식각 특성과 그 식각 메커니즘의 규명에 관한 연구는 없다[6].

그러므로, 본 연구에서는 YMnO_3 박막을 ICP(inductively coupled plasma) 식각 장치와 CF_4/Ar 가스를 사용하여 식각속도와 선택비(selectivity)에 따른 식각 특성을 연구하였다. 플라즈마에 노출된 YMnO_3 박막 표면의 화학적 결합상태를 조사하기 위하여 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)와 SIMS(secondary ion mass spectrometry) 분석하였고, OES(optical emission spectroscopy) 분석을 통하여 CF_4/Ar 벌크 플라즈마를 진단하였다. 또한 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 단면의 식각 프로파일을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 3~8 $\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항을 갖는 B이 도핑된 p형 (100)방향의 4인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 세척과 자연 산화막 제거를 위하여 기판을 1 : 4의 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ 및 10 : 1의 $\text{H}_2\text{O} : \text{HF}$ 용액과 탈이온수(deionized water)를 각각 사용하였다. 웨이퍼를 세척을 한 후 rf 스퍼터링 시스템으로 실리콘 웨이퍼 위에 직접 YMnO_3 박막을 증착시켰다. Rf 스퍼터링 시스템은 4인치의 마그네론 스퍼터링 소스를 장착하였으며, 스퍼터링 소스와 기판사이의 거리는 약 6cm이다. 스퍼터링 target으로는 Y_2O_3 와 Mn_2O_3 를 각각 1 : 1로 혼합한 99.9% 순도의 YMnO_3 single target을 사용하였다. YMnO_3 박막을 스퍼터링 증착시킬 때, rf 전력 밀도, 반응로 압력 및 $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$ 가스 혼합에서의 산소 분압비는 각각 1.85 W/cm², 5×10^{-3} Torr와 20 %로 고정시켰다. YMnO_3 박막을 증착시키는 동안, 기판은 접지하였으며 기판 온도는 가스전도 가열(gas conduction heating) 방식을 사용하여 실온(27 °C)으로 고정시켰다. 증착속도는 약 6.25 Å/min이었으며, YMnO_3 박막의 두께는 약 150nm이었다. YMnO_3 박막 증착 후 870°C의 O_2 분위기에서 30분 동안 열처리를 수행하였다. YMnO_3 박막 증착 후, Rutherford backscattering spectrometry(RBS)를 이용하여 YMnO_3 박막의 두께 및 조성을 측정하였다. 증착된 YMnO_3 박막의 유전상수는 300 °K에서 약 20 이었다[7]. 이와 같이 준비된 YMnO_3 박막을 ICP 장비를 이용하여 식각하였다. CF_4/Ar 의 가스 혼합비에 따른 식각 특성에 관하여 실험하였고, 이에 대한 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 NANOTEK 사의 NTS-U101 optical emission spectroscopy(OES) 장비를 이용하여 플라즈마를 진단하였고, VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS(x-ray photoelectron spectroscopy) 장비를 이용하여 식각 전후의 YMnO_3 박막의 표면을 분석하였다. 또한 Ar과 CF_4 의 혼합비를 다르게 하여 식각하였을 때, 각각의 원소들의 상대적인 비를 구하여 어떤 효과에 의해서 식각되어 제거되었는지를 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 Watts의 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. YMnO_3 박막의 식각 단면의 식각 프로파일을 관찰하기 위해 Hitachi S-800 SEM 시스템을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

YMnO₃ 박막을 ICP 장비와 CF₄/Ar 가스를 이용하여 식각하였다. 그림 1은 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막의 식각 속도와 완충층으로 사용되는 CeO₂ 및 마스크 물질로 사용되는 감광막(PR)에 대한 YMnO₃ 박막의 식각 속도와 선택비를 나타낸 것이다. 이때 식각 공정 변수는 600 W의 rf 전력, -200 V의 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로 압력, 30 sccm의 총 가스유량과 25 °C의 기판 온도로 고정시켰다. 그림 1에서 보는 바와 같이 CF₄ 함유량이 증가함에 따라 20%까지는 YMnO₃ 박막의 식각속도는 증가하였고, CF₄ 함유량이 20%이상 증가함에 따라 YMnO₃ 박막의 식각속도는 감소하였다.

감광막에 대한 YMnO₃ 박막의 선택비는 CF₄ 함유량이 20%까지는 미소하게 증가하였으나, 20%이상에서는 감소하였다. CeO₂ 박막에 대한 YMnO₃ 박막의 선택비는 CF₄ 함유량이 50%까지는 증가하였으나 50%이상에서는 감소하였다. YMnO₃ 박막의 최대 식각속도는 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 18 nm/min이었다. 이는 YMnO₃ 박막을 식각함에 있어 Ar 이온에 의한 물리적인 식각이 F 라디칼에 의한 화학적 식각에 비해 더욱 효과적으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

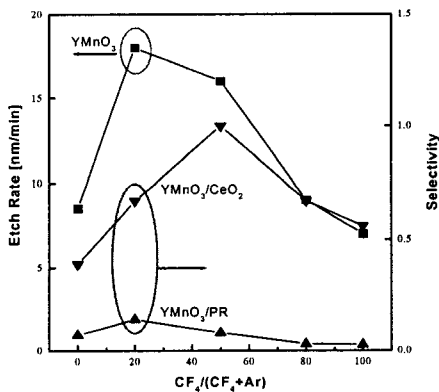


그림 1. CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따른 YMnO₃ 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 1. The etch rate and selectivities of YMnO₃ over CeO₂, and PR as a function of CF₄/(CF₄+Ar) gas mixing ratio.

CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 YMnO₃, CeO₂, 및 감광막의 식각 특성을 이해하기 위해서 OES를

이용하여 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 플라즈마 특성을 분석하였다. 그림 2는 OES를 이용하여 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따른 CF₄/Ar 플라즈마의 F 라디칼 및 Ar의 방출세기를 측정된 결과이다. 검출된 F 라디칼 및 Ar의 파장은 각각 703.5 nm, 750.4 nm이었다.

CF₄ 함유량이 증가함에 따라 Ar 방출세기는 서서히 감소하였다. Ar 원자의 방출세기는 CF₄ 함유량이 20%가 될 때까지 서서히 감소하였으며 20%를 넘어 서면서 급격히 감소하였다. 이러한 결과로부터 CF₄의 비가 낮은 경우 전자와 Ar 원자의 충돌에 의한 CF₄의 분리가 증가함에 기인하여 F 라디칼의 방출세기가 증가한 것이라는 것을 확인할 수 있었다. CF₄의 비율이 더 높은 경우에 F와 Ar 라디칼 방출세기는 Ar 원자가 감소함에 따라 감소하였다. 그림 2에 나타난 것과 같이 CF₄ 함유량이 낮은 경우 Ar과 F 라디칼이 훨씬 많은 것을 볼 수 있다.

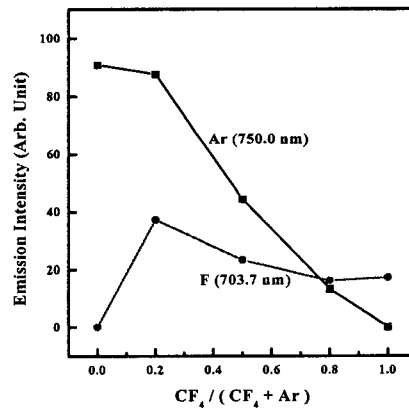


그림 2. OES를 이용한 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비 따른 CF₄/Ar 플라즈마의 F 라디칼 및 Ar의 광방출세기.

Fig. 2. Relative OES signal intensities as a function of CF₄/(CF₄+Ar) gas mixing ratio.

YMnO₃ 박막 표면의 식각된 성분중 금속(Y, Mn) -F는 상대적으로 용융점과 비등점이 높아 YMnO₃의 식각속도는 CF₄의 함유량이 낮은 경우 더 높을 것으로 예상할 수 있다. 그림 3은 XPS 분석을 이용한 YMnO₃ 표면에서의 화학적 결합상태를 보인 것으로 Y, Mn, O, F가 검출되었다. XPS를 이용한 narrow scan 분석은 YMnO₃와 라디칼의 화학적 반응을 조사하기 위한 것이다. YMnO₃ 막은 두가지 성분

(Y₂O₃, Mn₂O₃)에 의해 증착되었기 때문에 화학적 상태의 비교는 CF₄/Ar 플라즈마의 비율에 따른 플라즈마 YMnO₃의 식각 특성을 관찰하는데 유용하다.

그림 4는 CF₄/Ar 혼합비를 변수로 한 식각에 따른 YMnO₃ 막 표면에서 Y, Mn과 F의 세기의 변화를 보인 것이다. 그림 4(a)에 나타난 것과 같이

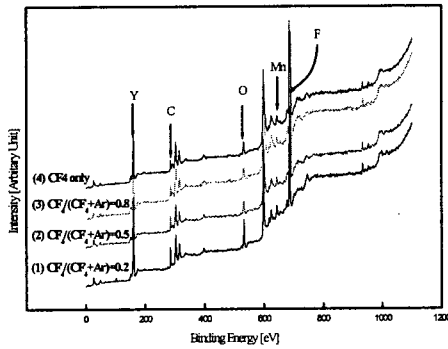


그림 3. CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 표면의 XPS wide scan 스펙트럼.

Fig. 3. XPS wide scan spectra of YMnO₃ surface etched under CF₄/(CF₄+Ar) gas mixing ratio.

Y-3d 스펙트럼은 153.2 eV, 155.1 eV에서 각각 Y₂O₃(3d_{5/2})와 Y₂O₃(3d_{3/2})의 두 개의 피크를 보이고 있는데, 이 피크들은 CF₄의 비율이 높을수록 넓게 됨을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 Y와 F 사이에 YF, YF₂, YF₃ 같은 화학적 반응이 일어난다는 사실을 알 수 있으며 피크들은 Y₂O₃와 Y-F로 나타낼 수 있다. 할로겐 원소가 박막의 표면에 결합하면 박막 구성원소들의 화학적 이동이 발생하게 된다[8].

할로겐 원소와 Y의 결합에 의하여 Y₂O₃의 결합에너지보다 높은 결합에너지인 155.9 eV와 157.9 eV인 곳에서 Y-F의 피크가 나타났다.

그림 4(b)는 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 에칭된 YMnO₃ 표면에서의 Mn 2p의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. Mn-2p 스펙트럼은 각각 640.0 eV와 650.6 eV에서 Mn-O (2p_{3/2})와 Mn-O (2p_{1/2})의 두 개의 피크로 나타난다. Mn-F 피크는 결합에너지는 약 1.8 eV 정도 높은 곳에서 나타났으며 각각 641.3 eV, 652.2 eV 이었다. Mn-O 피크는 CF₄ 함유량이 증가함에 따라 감소하였고 반면 Mn-F 피크는 증가하였다. 이러한 결과로부터 Mn-Mn 결합이 Mn-F 결합보다 약하므로[9] Mn-Mn 결합은 Ar 이온 충돌에 의해 보다 쉽게 결합이 깨어져 제거되었기 때문이라 판단되며 Mn₂O₃ 피크의 강도는 Ar의 증가에 따라 감소하는 것으로 볼 수 있다.

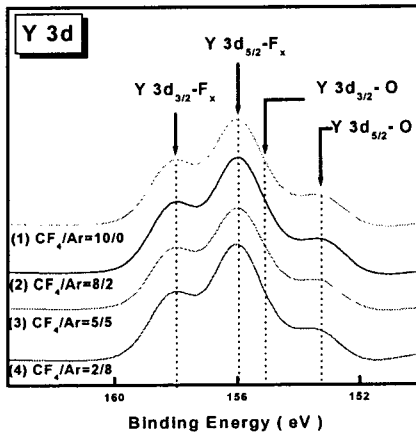


그림 4(a). CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막 표면에서의 Y 3d narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4(a). Y 3d XPS narrow scan spectra of YMnO₃ surface etched with CF₄/(CF₄+Ar) gas mixing ratio.

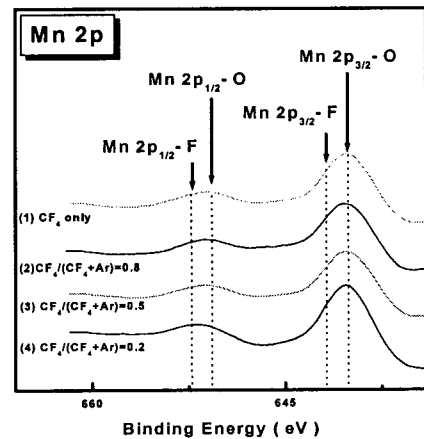


그림 4(b). CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막 표면에서의 Mn 2p narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4(b). Mn 2p XPS narrow scan spectra of YMnO₃ surface etched with CF₄/(CF₄+Ar) gas mixing ratio.

그림 4(c)는 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 에칭된 YMnO₃ 표면에서의 F 1s의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것으로, 685 eV 로 M(Y, Mn)-F 결합을 나타내고 있다. 그림 4(c)의 (1)~(3) 스펙트럼에서는 두 개의 F 피크가 나타나고 있으며, 하나의 피크는 M(Y,Mn)-F 결합에너지에 대응되는 것이고, 688.5 eV 결합에너지의 다른 하나의 피크는 C-F 결합에 대응되는 것이다. 그림 4(c)의 (1)~(3)에서는

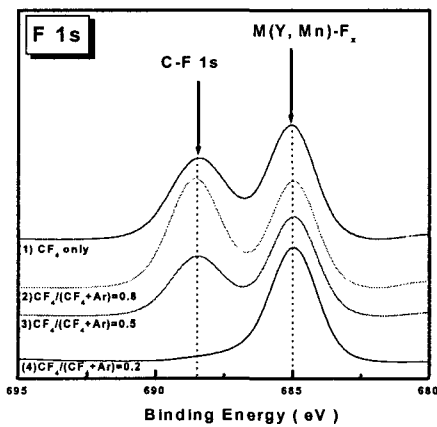


그림 4(c). CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막 표면에서의 F 1s narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4(c). F 1s XPS narrow scan spectra of YMnO₃ surface etched with CF₄/(CF₄+Ar) gas mixing ratio.

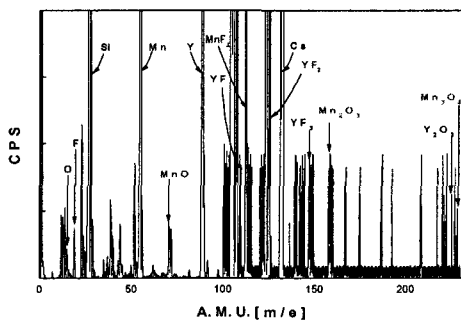


그림 5. CF₄/(CF₄+Ar)=20%에서 식각된 YMnO₃ 막 표면의 이차이온질량 SIMS 분석.

Fig. 5. Mass analysis of YMnO₃ surface etched under CF₄/(CF₄+Ar) of 0.2 by SIMS.

C-F의 결합이 나타나고 있으며, CF₄ 함유량이 20~50%로 증가함에 따라 C-F의 결합의 세기가 증가하였고, CF₄만으로 식각한 경우 C-F 결합의 세기가 감소하였다. 그러나 그림 4(c)의 (4)에서는 C-F 결합은 보이지 않는다. 이러한 결과로부터 식각된 YMnO₃ 박막의 표면에 C-F 결합과 M-F 결합의 증가에 의하여 식각 속도가 감소함을 알 수 있다.

XPS 분석 결과를 검증하기 위해 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비가 20%인 조건에서 YMnO₃ 막 표면의 SIMS 분석을 수행하였다. 그림 5에 나타난 바와 같이 YF, YF₂, YF₃, MnF₃ 같은 M-F가 검출되었으며, 또한 MnO, MnO₂, Mn₂O₃ 등의 다양한 형태의 망간 산화물이 YMnO₃ 박막에 존재하는 것도 알 수 있다.

그림 6은 CF₄/(CF₄+Ar)가 0.2인 조건에서 식각된 YMnO₃ 박막의 SEM 단면 사진이다. 식각 경사는 약 65° 정도이었다. 고집적 메모리 소자로의 적용을 위해 지속적인 식각 프로파일의 개선에 관한 연구가 필요하다고 생각된다.

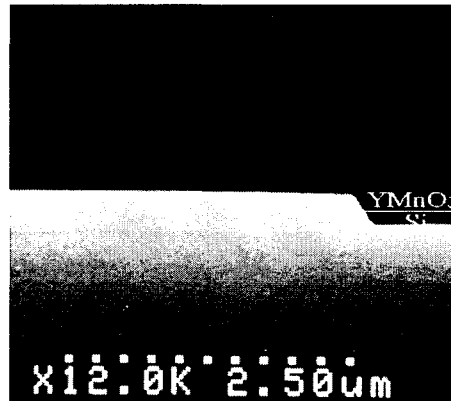


그림 6. CF₄/(CF₄+Ar)=20%에서 식각된 YMnO₃ 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 6. SEM photograph of YMnO₃ surface etched with CF₄/(CF₄+Ar)=20%.

4. 결론

YMnO₃ 박막을 ICP 식각 시스템에서 CF₄/Ar 가스 플라즈마를 이용하여 식각하였다. YMnO₃ 박막의 식각율은 600W의 rf power, 200V의 dc 바이어스, 2Pa의 내부압력과 CF₄/(CF₄+Ar)가스 혼합비가 20% 일 때 최대를 보였다. 이때 CeO₂에 대한 YMnO₃의 선택비는 0.7 이었다. 식각 경사는 약 65° 정도이었

다. YMnO_3 박막은 Ar 이온에 의한 물리적 식각과 F 라디칼에 의한 화학적 식각에 의해 효과적으로 식각되었다.

플라즈마에 노출된 YMnO_3 막 표면의 화학적 상태가 XPS에 의해 분석되었다. F와 YMnO_3 의 반응에 의한 식각 산출물인 YF_x , MnF_x 는 높은 용융점과 비등점으로 인하여 표면에 남아있었다. M-F는 Ar 이온 스퍼터링에 의해 효과적으로 제거되었다. SIMS 분석은 YF_x (YF , YF_2 , YF_3)와 MnF_x (MnF_3)가 식각된 YMnO_3 의 표면에 남아있음을 보여주었다.

"Memory window of highly c-axis oriented ferroelectric YMnO_3 thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 74, pp. 3887-3889, 1999.

- [8] R. P. Vasquez, M. C. Foote, and B. D. Hunt, "Reaction of nonaqueous halogen solutions with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", J. Appl. Phys., Vol. 66, pp. 4866-4877, 1989.
- [9] Handbook of Chemistry and Physics, edited by David R. Lide, CRC Press, New York, pp.9-51, 1999.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 2000년도 대학기초연구지원 사업비의 지원에 의하여 수행되었다.

참고 문헌

- [1] 유병곤, "강유전체 메모리 기술과 멀티미디어에 의 응용", 전기전자재료, 13권 4호, pp. 1-15, 2000.
- [2] S. Imada, S. Shouriki, E. Tokumitsu, and H. Ishiwara, "Epitaxial Growth of Ferroelectric YMnO_3 Thin Films on Si(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., 37, pp. 6497-6501, 1998.
- [3] 최규정, 신웅철, 양정환, 윤순길, "Pt/SBT/ YMnO_3 /Si(MFIS)-FET구조를 위한 YMnO_3 박막의 영향", 전기전자재료학회논문지, 12권 6호, pp. 517-522, 1999.
- [4] 김재윤, 김부근, 김강언, 정수태, 조상희, "Y/Mn의 혼합비에 따른 YMnO_3 세라믹의 소결 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 13권 2호, pp. 137-142, 2000.
- [5] S. Imada, T. Kuraoka, E. Tokumitsu and H. Ishiwara, "Ferroelectricity of YMnO_3 Thin Films on Pt(111)/ Al_2O_3 (0001) and Pt(111)/ Y_2O_3 (111)/Si(111) Structures Grown by Molecular Beam Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., 40, pp. 666-671, 2001.
- [6] 민병준, 김창일, 장의구, "유도결합 플라즈마를 이용한 YMnO_3 박막의 건식 식각 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권 2호, pp. 93-98, 2001.
- [7] H. N. Lee, Y. T. Kim, and Y. K. Park,