

강유전체 YMnO_3 박막 식각에 대한 CF_4 첨가효과

Effect of CF_4 Addition on Ferroelectric YMnO_3 Thin Film Etching

박재화*, 김경태*, 김창일*, 장의구*, 이철인**

(Jae-Hwa Park*, Kyoung-Tae Kim*, Chang-Il Kim*, Eui-Goo Chang*, and Cheol-In Lee**)

Abstract

The etching behaviors of the ferroelectric YMnO_3 thin films were studied by an inductively coupled plasma (ICP). The maximum etch rate of YMnO_3 thin film is $300 \text{ \AA}/\text{min}$ at Ar/Cl_2 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_4 gas decrease the etch rate of YMnO_3 thin film. From the results of XPS analysis, nonvolatile YF_x compounds were found on the surface of YMnO_3 thin film which is etched in $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{CF}_4$ plasma. The etch profile of YMnO_3 film is improved by addition of CF_4 gas into the Ar/Cl_2 plasma. These results suggest that YF_x compound acts as a sidewall passivants which reduce the sticking coefficient of chlorine on YMnO_3 .

Key Words : Etching, Ferroelectric, YMnO_3 , ICP, Sidewall passivant

1. 서론

최근 강유전체를 이용한 메모리 소자인 FRAM 이 소자의 비휘발 동작 특성과 고속 액세스 속도로 인해 차세대 메모리 소자로서 주목받고 있다. 특히 FRAM 가운데 별도의 커패시터가 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 계면특성이 우수해야 한다. YMnO_3 박막은 이러한 특성을 가지는 우수한 강유전체로 실리콘

기판으로 침투해 점결함을 만드는 Pb, Bi와 같은 휘발성 물질을 포함하지 않으며 비교적 작은 비유전율($\epsilon_r=20$)을 갖는다. YMnO_3 박막의 물리적 특성 [1,2] 및 성장[3,4]은 국내외에서 지속적으로 연구가 진행되고 있어 어느 정도 안정화되고 있으나 소자의 집적화에 필수적인 패터닝에 대한 연구는 미비한 실정이다.

앞선 연구에서[5] 우리는 YMnO_3 박막은 Cl 라디칼에 의한 화학적 식각이 더욱 효과적이라는 것을 확인하였다. 플루오린 (fluorine) 첨가 시의 기대효과에 대해서는 PZT 식각 공정에서 Cl_2 에 CF_4 를 첨가했을 경우 Cl 라디칼을 증가시켜 식각률을 증가시키는 것으로 보고된 바 있고[6], 또한 다른 연구에서는[7] 휘발성이 적은 부산물이 측벽을 보호함으로써 식각 프로파일이 향상된 것으로 보고된 바 있다. 따라서 본 연구에서는 YMnO_3 박막 식각에 있어서 Ar/Cl_2 플라즈마에 대한 CF_4 가스 첨가 효과를 조사하였다. 식각시의 CF_4 가스 첨가 효과를 알아보기 위해 CF_4 농도에 따라 식각 속도와 선택비를 관찰하였으며, 공정 챔버안의

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

** : 안산공대 전기과
2001년 11월 23일 접수, 2001년 12월 21일 1차 심사완료,
2002년 1월 29일 최종 심사완료

플라즈마 상태를 진단하기 위해 OES (optical emission spectroscopy)를 사용하였다. 식각후 $Y\text{MnO}_3$ 박막 표면의 화학적 결합 상태를 조사하기 위해 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였고 식각 이후의 식각 프로파일을 SEM (scanning electron microscopy)를 이용하여 관찰하였다.

2. 실험

$Y\text{MnO}_3$ 박막을 Pt/Ti/ SiO_2 /Si 기판위에 sol-gel 법을 사용해 3000 Å 두께로 코팅한 후 페로브스카이트(perovskite)상 결정 성장을 위해 산소 분위기 가운데 850 °C에서 1시간 동안 열처리 하였다.

이와 같이 준비된 $Y\text{MnO}_3$ 박막을 ICP (inductively coupled plasma)를 이용하여 식각 하였다. ICP 공정 챔버 상부에 위치한 평판 구리 코일에 13.56 MHz의 RF 소스파워를 인가했으며, dc 바이어스를 조절하기 위하여 별도의 13.56 MHz RF 소스파워를 하부전극에 인가했다. Ar과 Cl_2 의 비가 2/8인 조건에서 $Y\text{MnO}_3$ 박막의 식각률이 최대를 나타내었으므로 CF_4 가스 첨가효과를 살펴보기 위해 Ar/ Cl_2 의 비를 2/8로 고정시킨 채 CF_4 의 비를 10~30% 까지 증가시키면서 식각했다. 또한 Pt와 산화막과의 선택비를 관찰하기 위해 각각 같은 조건에서 Pt와 SiO_2 를 식각하였다. 이때의 공정 변수로 RF 소스 파워는 800 W, dc 바이어스 전압 -200 V, 공정 챔버 압력 15 mTorr, 기판의 온도는 30 °C로 고정하였다. 식각속도는 α -step surface profiler-500 (TENCOR)를 사용하여 측정하였으며, CF_4 가스 첨가비에 따른 반응으로 내부의 Cl, F 라디칼과 Ar 이온의 상대적인 비를 알아보기 위해 OES (NANOTEK- NTSU101)를 사용하였다. 각 가스 혼합조건에 따른 $Y\text{MnO}_3$ 박막의 표면에서의 화학적 결합 상태를 관찰하기 위하여 XPS (ESCALAB 220-IXL)를 이용하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 W Al Ka(1486.6 eV) 방사를 사용하였고, 식각 프로파일을 관찰하기 위해 SEM (HITACHI-S800)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Ar/ Cl_2 플라즈마에 대한 CF_4 첨가가 $Y\text{MnO}_3$ 식각에 미치는 영향을 살펴보기 위해 OES를 사용하여 CF_4 첨가 농도에 따른 Ar 이온 및 Cl, F 라디

칼의 변화를 살펴보았다. 그림 1은 Ar/ Cl_2 의 비율이 2/8로 일정한 플라즈마에 CF_4 가스의 비를 증가시켰을 때의 Ar 이온 및 Cl, F 라디칼의 상대적 변화를 나타내고 있다.

CF_4 가스의 첨가량이 증가함에 따라 F 라디칼(703.7 nm)의 비가 증가함을 볼 수 있고, 이와는 반대로 Ar의 (750.4 nm)의 상대적인 비는 감소함을 관찰할 수 있다. Cl 라디칼의 경우 CF_4 를 첨가

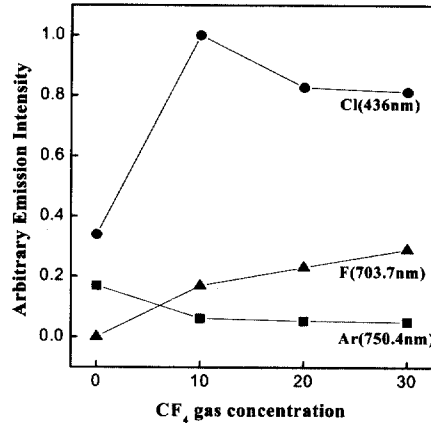


그림 1. CF_4 가스 혼합비에 따른 라디칼의 광방출 세기.
Fig. 1. Optical emission intensity as a function of additive contents of CF_4 gas.

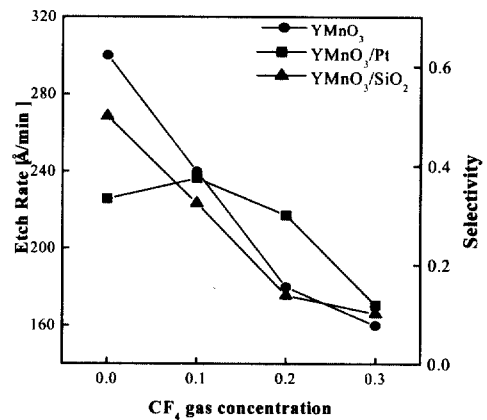


그림 2. CF_4 가스 혼합비에 따라 식각 된 $Y\text{MnO}_3$ 식각률 및 $Y\text{MnO}_3$ 대 Pt, SiO_2 의 선택비.
Fig. 2. The etch rate of $Y\text{MnO}_3$ film and selectivities of $Y\text{MnO}_3$ to Pt and SiO_2 as a function of additive contents of CF_4 gas.

했을 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 (1) 와 (2)의 화학반응으로 Cl 라디칼을 증가시키는 것으로 판단된다.[4] 그러나 10 % 이후에는 Cl 라디칼이 감소하는데 이는 공정챔버 압력을 15 mTorr로 고정하였기 때문에 CF₄의 첨가 농도가 증가할수록 반응로에 유입되는 Cl₂ 가스의 양이 줄어들기 때문이다.

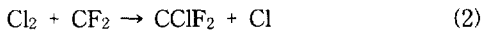


그림 2는 Ar/Cl₂ 플라즈마에 첨가된 CF₄ 가스의 첨가비에 따라 YMnO₃ 박막의 식각률 및 YMnO₃ 대 Pt 및 SiO₂의 선택비를 나타낸 것이다. YMnO₃ 박막의 최대 식각률은 CF₄를 첨가하지 않았을 때 300 Å/min의 최대값을 나타내었으며 이때의 Pt와 SiO₂의 선택비는 각각 0.3과 0.5이었다. CF₄의 첨가량이 증가함에 따라 YMnO₃ 박막의 식각률은 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 YMnO₃박막은 F 라디칼 보다는 Cl 라디칼에 의한 화학적 식각에 의해 효과적으로 제거됨을 알 수 있다. CF₄의 첨가는 YMnO₃ 식각률을 감소시키는데 이는 YF_x나 MnF_x 형태의 화합물이 YCl_x이나 MnCl_x 보다 휘발성이 적기 때문이라고 판단된다.

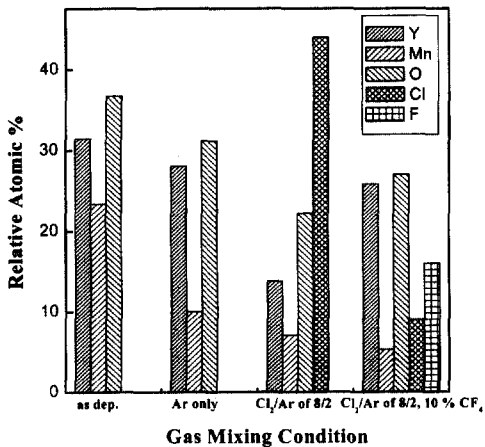


그림 3. 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO₃ 박막의 상대적 원소비.

Fig. 3. The relative atomic percentage of YMnO₃ thin film etched as a function of gas mixing ratio.

그림 3은 다양한 가스의 혼합조건에서 식각된 YMnO₃ 박막 표면의 상대적 원소비를 나타내고 있다. 이트륨(Yttrium)의 상대적 원소비는 Ar/Cl₂ 가스의 비가 2/8인 조건에서 최소값을 가지며 CF₄ 가스가 10% 첨가 되었을 경우 식각된 YMnO₃ 표면에서의 Y의 상대적 원소비가 증가하는 것을 볼 수가 있다. 이러한 결과로부터 Y는 Cl과의 화학적 결합으로 YCl_x 화합물을 형성하고 YMnO₃ 박막의 표면에서 제거되는 것으로 판단할 수 있다. 반면에 CF₄ 가스를 첨가했을 경우 Cl의 상대적 원소비가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 그림 1의 결과에서 CF₄의 첨가는 Cl 라디칼의 증가 효과를 일으키지만 전기음성도가 큰 F 라디칼이 Y와 더욱 효과적으로 반응하고, 부산물인 비휘발성 YF_x 화합물에 의해 식각률이 감소하는 것으로 판단된다. Mn의 경우 Ar에 의한 물리적 식각만 했을 경우 상대적 원소비가 급격히 감소하고 Cl₂나 CF₄를 혼합했을 경우 비교적 일정하게 유지되는 경향을 보이고 있는데 이는 Mn이 물리적 식각에 의해 더욱 효과적으로 제거되고 있음을 보여주고 있다. O의 경우 Y와 유사한 경향성을 보이고 있는데 이러한 결과로부터 O는 Y-O 결합이 Cl 라디칼에 의해 Y-Cl 결합으로 바뀌면서 제거되는 것으로 판단된다.

식각되지 않은 YMnO₃ 박막과 Ar, Ar/Cl₂ 및 Ar/Cl₂/CF₄ 가스 혼합조건에서 식각된 YMnO₃ 박막 표면에서의 화학적 결합상태를 조사하여 CF₄ 가스의 첨가효과를 관찰하기 위해 XPS 분석을 하였다.

그림 4는 (a) Y 3d, (b) Mn 2p 및 (c) Cl 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 4 (a)는 Y 3d XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 4 (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. Y-O 결합은 Ar/Cl₂의 비가 2/8인 조건에서 식각한 경우 최소값을 나타내며 CF₄를 첨가하여 식각한 경우에는 Y-F 피크가 각각 158.5와 160.55 eV에 나타나고 Y-O 피크가 증가하는 것을 관찰할 수가 있다. Ar/Cl₂ 플라즈마에 CF₄를 첨가했을 경우 Cl 라디칼이 증가하고 또한 YMnO₃ 박막의 Y가 Cl 라디칼에 의한 화학적 식각으로 제거됨에도 불구하고 10%의 CF₄ 가스 첨가 조건에서 Y-O 결합이 증가한 결과는 F가 Cl 보다 YMnO₃ 박막과 화학적으로 더욱 잘 결합하는 것을 의미한다.

그림 4 (b)는 Mn 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 4 (b)에서 보는 바와

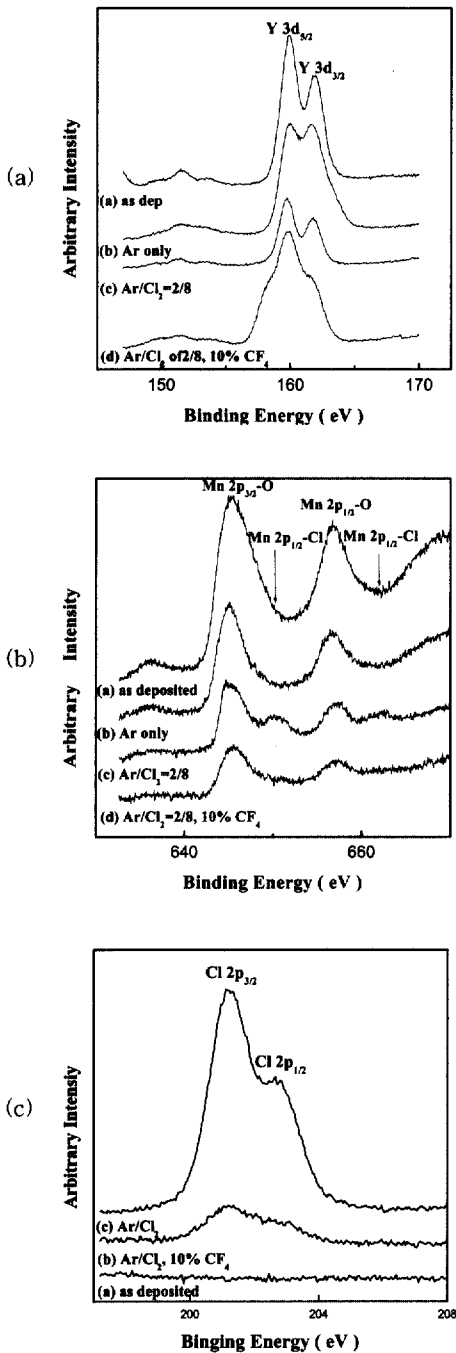


그림 4. 식각된 YMnO₃ 박막의 (a) Y 3d, (b) Mn 2p 및 (c) Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. (a) Y 3d, (b) Mn 2p and (c) Cl 2p XPS narrow scan spectra of etched YMnO₃ thin films.

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. Ar에 의한 물리적 식각일 경우 Mn-O 결합의 피크가 감소하는 것으로부터 Mn-O 결합이 Ar 이온에 의해서 효과적으로 깨어지는 것을 판단할 수 있다. 또한 Ar/Cl₂의 혼합비가 2/8인 조건일 경우에는 Mn-Cl 피크 (650.1와 661.8 eV)가 나타나는 것과 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 화합물이 YMnO₃ 박막의 식각물을 떨어뜨리는 것뿐만 아니라 YMnO₃ 박막과 Cl 라디칼과의 결합을 막는 표면 보호막으로 작용하는 것으로 해석할 수 있다.

그림 4 (c)는 Cl 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4 (c)에서 보는 바와 같이 Cl 2p 피크는 201.2와 202.8 eV의 결합 에너지에서 존재한다. Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼에서 CF₄를 첨가할 경우 Cl 피크가 급격하게 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 CF₄를 첨가하였을 경우 YMnO₃ 박막과 Cl 라디칼이 충분히 반응을 하지 못하는 것을 알 수가 있다.

그림 5는 Ar/Cl₂ 플라즈마에 10%의 CF₄를 첨가하여 식각한 YMnO₃ 박막의 단면 SEM profile을 보이고 있다. 이전 연구에서[3] Ar/Cl₂의 조건에서 식각한 경우에 약 65°의 profile을 얻을 수 있



그림 5. 10% CF₄ 첨가 조건에서 식각한 YMnO₃ 박막 단면 profile.

Fig. 5. Cross-sectional SEM micrograph of etched YMnO₃ thin film at additive 10% CF₄ into Ar/Cl₂ of 2/8.

었으나 CF_4 를 첨가한 경우 80° 로서 약 15° 정도 개선된 것을 확인할 수가 있었다. 비휘발성 반응 생성물인 YF_x 화합물은 식각 공정 중 측벽 및 하부면에 동시에 형성되지만 하부 면은 YF_x 화합물이 Ar 이온에 의해 제거되어 박막이 Cl과의 화학적 결합을 할 수 있게 된다. 따라서 비휘발성인 YF_x 화합물이 Cl 라디칼에 의한 측벽의 화학적 식각의 진행을 방지하여 프로파일을 개선시킨 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문은 $YMnO_3$ 박막을 Ar/Cl₂ 가스에 CF_4 가스 첨가비에 따라 ICP 식각 시스템을 이용하여 식각하였다. $YMnO_3$ 박막의 최대 식각률은 Ar/Cl₂의 비가 2/8인 조건에서 $300\text{\AA}/\text{min}$ 이었으며, 이때 Pt와 SiO₂의 선택비는 각각 0.3과 0.5 이었다. $YMnO_3$ 박막은 Cl 라디칼에 의해 효과적으로 제거되었으며, CF_4 가스의 첨가는 박막의 식각률을 감소시켰다. 그러나 CF_4 첨가 시에 식각 프로파일이 80° 로서 Ar/Cl₂ 플라즈마 식각조건 보다 약 15° 개선되는 것을 확인하였다. Ar/Cl₂/ CF_4 플라즈마에서 식각된 $YMnO_3$ 박막의 XPS 분석 결과로부터 시료 표면에 Y-F 형태의 결합이 있음을 확인하였고, 비휘발성인 YF_x 화합물은 Cl 라디칼에 의한 $YMnO_3$ 박막 측벽의 화학적 식각을 방지하는 보호막 역할을 하여 식각 프로파일을 향상시키는 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] 김재윤, 김부근, 김강인, 정수태, 조상희, "Y/Mn의 혼합비에 따른 $YMnO_3$ 세라믹의 소결 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 2호, p. 137, 2000.
- [2] 윤순길, 최규정, 신용철, 양정환, "Pt/SBT/ $YMnO_3$ /Si(MFIS)-FET 구조를 위한 $YMnO_3$ 박막의 영향", 전기전자재료학회논문지, 12권, 6호, p. 517, 1999
- [3] 김제현, 강승구, 김응수, 김유택, 심광보, "Metal-organic decomposition법에 의한 강유전성 $YMnO_3$ 박막의 제조 및 특성", J. Korean Ceramic Society, Vol. 37, No. 7, p. 665, 2000.
- [4] H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura, and T. Ito, "Lowering the crystallization temperature of $YMnO_3$ thin films by the sol-gel method using yttrium alkoxide", Jan. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 9, p. 5448, 1999.
- [5] 김창일, 장의구, 민병준, "유도결합 플라즈마를 이용한 $YMnO_3$ 박막의 건식 식각 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 2호, p. 93, 2001.
- [6] Jin-Ki Jung, and Won-Jong Lee, "Dry etching Characteristics of $Pb(Zr,Ti)O_3$ films in CF_4 and Cl_2/CF_4 inductively coupled plasmas", Jan. J. Appl. Phys., Vol. 40, No. 3, p. 1408, 2001.
- [7] C. W. Jurgensen, R. R. Kola, A. E. November, W. W. Tai, J. Frackoviak, L. E. Trimble, and G. K. Celler, "Tungsten patterning for 1:1 x-ray masks", J. Vac. Sci., Technol. B 9 (6), p. 3280, 1991.