

논문 16-6-1

## Cl-based 플라즈마에 의한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각 damage에 관한 연구

### Study on Etching Damages of YMnO<sub>3</sub> Thin Films by Cl-based Plasma

박재화, 김경태, 김동표, 김창일\*, 장의구

(Jae-Hwa Park, Kyoung-Tae Kim, Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim\*, and Eui-Goo Chang)

#### Abstract

Ferroelectric YMnO<sub>3</sub> thin films were etched with Ar/Cl<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasma (ICP). The maximum etch rate of YMnO<sub>3</sub> thin film was 300 Å/min at a Ar/Cl<sub>2</sub> 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 °C. From the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, yttrium etched by chemical reactions with Cl radicals assisted by Ar ion bombardments in Ar/Cl<sub>2</sub> plasma. In CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> plasma, yttrium are remained on the etched surface of YMnO<sub>3</sub> and formed of nonvolatile YF<sub>x</sub> 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<sub>3</sub> thin film etched in Ar/Cl<sub>2</sub> plasma shows lower value than that in CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> plasma. It indicates that the crystallinity of YMnO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>, ICP, Damage, Etching

#### 1. 서론

최근 FRAM (ferroelectric random access memory)이 전계 제거시 자발분극 특성으로 인한 비휘발적 동작특성과 DRAM과 비슷한 수준의 고속 판독, 집적화의 용이성 등의 장점으로 차세대 메모리 소자로 주목을 받고 있다. 이러한 FRAM중 게이트 절연막으로 강유전체를 이용한 NDRO (nondestructive-readout) MFS(metal-ferroelectric-semiconductor) FRAM은 분극반전에 따른 피로 현상이 없고 별도의 커패시터가 필요 없는 간단한 구조로 구성되어 있어 집적도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, radiation hardness가 우수하여 소자의 신뢰도까지 충족시킬 수 있어 차세대

메모리 소자의 선두로 주목받고 있다. 이러한 NDRO-FRAM 소자를 구현키 위해서는 강유전체 박막을 실리콘 위에 직접 증착시켜도 강유전성을 잃지 않아야 하며 동시에 실리콘과 강유전체 박막의 계면특성이 우수해야 한다. 또한 충분한 전계가 강유전체에 걸리기 위해서는 비유전율이 비교적 낮은 강유전체를 사용해야 한다. YMnO<sub>3</sub> 박막은 이러한 조건들을 만족시키는 우수한 강유전체로 실리콘 기판으로 침투해 점 결함을 만드는 Pb, Bi와 같은 휘발성 물질을 포함하지 않고, 실온에서 약 20 F/m의 비교적 작은 유전율을 가진다. 현재 YMnO<sub>3</sub> 박막에 대한 연구[1,2]는 어느 정도 실용화하는 단계까지 이르렀으나 FRAM 소자의 집적화에 있어 필수적인 YMnO<sub>3</sub> 박막의 패터닝에 대한 연구[3]는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 ICP (inductively coupled plasma)를 이용해 Cl<sub>2</sub> 가스에 Ar 및 CF<sub>4</sub> 가스를 각각 첨가했을 때 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각률 및 식각

\* : 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221  
Fax: 02-812-9651

Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr  
2002년 10월 28일접수, 2002년 12월 6일 1차 심사완료,  
2003년 2월 7일 2차 심사완료, 2003년 2월 25일 최종 심사완료

매커니즘을 비교하였고 각각의 가스조건에서 식각시의 damage 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

실험을 위한  $YMnO_3$  박막은 sol-gel 법을 사용해 준비하였다. 준비된  $YMnO_3$  박막을 ICP (inductively coupled plasma)를 이용하여 식각하였다. 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 Ar과  $CF_4$  가스의 첨가효과를 알아보기 위하여  $YMnO_3$  박막을 Ar/ $Cl_2$ ,  $CF_4/Cl_2$  플라즈마를 이용하여 식각 하였다. 이때의 공정 변수로 RF 소스 파워는 800 W, DC 바이어스 전압 -200 V, 챔버 압력 15 mTorr, 기판의 온도는 30 °C로 고정하였다. 식각속도는  $\alpha$ -step surface profiler (KLA TENCOR)를 사용하여 측정하였으며,  $CF_4$  가스 첨가 비에 따른 반응 챔버 안의 Cl, F 라디칼과 Ar 이온의 상대적인 비율 알아보기 위해 OES (NANOTEK- NTSU101)를 사용하였다. 각 가스 혼합조건에 따른  $YMnO_3$  박막의 표면에서의 화학적 결합 상태를 관찰하기 위하여 XPS (ESCALAB 220 XL)를 이용하였다. 식각된 박막의 morphology를 조사하기 위하여 AFM (PSI, Autoprobe CP)을 이용하였다. 또한  $YMnO_3$  박막의 식각 후 결정성의 변화를 분석하기 위하여 XRD (Rigaku D/Max)를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$Cl_2$  플라즈마에 대한 Ar 및  $CF_4$  첨가가  $YMnO_3$  식각에 미치는 영향을 살펴보기 위해 OES를 사용하여 Ar 및  $CF_4$  첨가 농도에 따른 Ar (750.4 nm) 이온 및 Cl (436 nm), F (703.7 nm) 라디칼의 변화를 살펴보았다. 그림 1은  $Cl_2$  플라즈마에 Ar과  $CF_4$  가스의 비율 증가 시켰을 때의 Ar 이온 및 Cl, F 라디칼의 상대적 변화를 나타내고 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 Ar/ $Cl_2$  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 Ar의 농도가 증가할수록 고정된 압력의

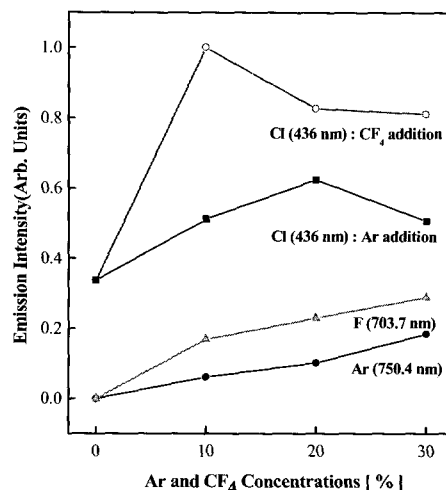


그림 1. Ar/ $Cl_2$  및  $CF_4/Cl_2$  가스혼합비에 따른 Ar 이온, Cl 라디칼, F 라디칼의 광 방출 세기.

Fig. 1. Optical emission intensities of Ar, Cl, and F as functions of Ar/ $Cl_2$  and  $CF_4/Cl_2$  gas mixing ratios.

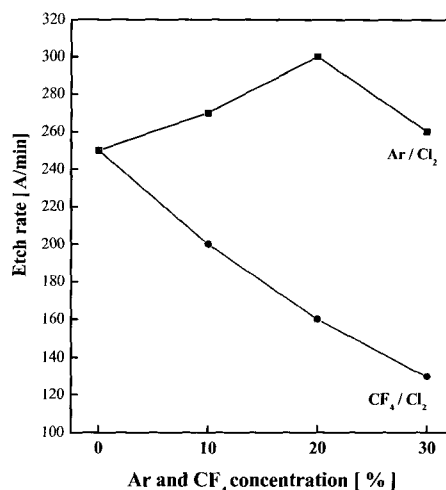


그림 2. Ar/ $Cl_2$  및  $CF_4/Cl_2$  가스혼합비에 따른  $YMnO_3$  박막의 식각속도.

Fig. 2. Etch rates of  $YMnO_3$  as functions of Ar/ $Cl_2$  and  $CF_4/Cl_2$  gas mixing ratios.

챔버 안으로 유입되는  $Cl_2$  분자는 감소하므로 Ar이 20 % 이상인 조건에서는 Cl 라디칼이 감소하는 것으로 판단된다.  $CF_4/Cl_2$  플라즈마에서의 Cl

표 1. 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막 표면의 상대적 원소비.  
Table 1. Relative atomic percentages of surfaces of etched YMnO<sub>3</sub> thin films.

	Y	Mn	O	Cl	F
as dep.	31.4	23.3	36.8	0	0
Ar/Cl <sub>2</sub> of 2/8	13.8	7	22.1	44	0
CF <sub>4</sub> /Cl <sub>2</sub> of 1/9	25.8	5.26	27	9	16

라디칼의 경우 CF<sub>4</sub>의 첨가 농도가 10%까지 급격하게 증가하다가 이후로 서서히 감소하는 경향성을 관찰할 수 있다. 이 결과는 소량의 CF<sub>4</sub> 가스를 Cl<sub>2</sub> 조건에 넣었을 경우 식 Cl<sub>2</sub> + F → FCl + Cl 와 Cl<sub>2</sub> + CF<sub>2</sub> → CClF<sub>2</sub> + Cl 의 화학반응으로 Cl 라디칼을 증가시키는 것으로 보고 된 바 있다[4]. 그러나 CF<sub>4</sub>의 농도가 10% 이상일 경우 Cl 라디칼은 감소하는데 이 또한 공정챔버 안으로 유입되는 Cl<sub>2</sub> 분자들의 감소에 기인한 것으로 판단된다.

그림 2는 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 첨가된 Ar 및 CF<sub>4</sub> 가스의 첨가비에 따른 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각률을 나타낸 것이다. YMnO<sub>3</sub> 박막의 최대 식각률은 Ar/Cl<sub>2</sub>의 가스혼합비가 2/8인 조건에서 300 Å/min의 최대 값을 나타내었으며 이때의 공정 변수는 각각 800 W의 RF 전력, -200 V의 DC 바이어스 전압, 15 mTorr의 챔버압력, 및 30 °C의 기판 온도이었다. Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서의 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각률은 Ar의 농도가 20%까지 증가함에 따라 증가하다가 Ar의 농도가 20% 이상에서는 감소한다. 이러한 결과는 YMnO<sub>3</sub> 박막이 Ar 이온충격에 의해 해리된 Cl 라디칼과의 화학적 반응과 물리적인 Ar 이온 충격으로 효과적으로 제거됨을 보여준다. 그러나 그림 2에서 보는바와 같이 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서는 CF<sub>4</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각률은 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 CF<sub>4</sub> 첨가시 Cl 라디칼은 증가하지만 첨가된 F 라디칼이 박막의 식각률을 감소시키는 것으로 판단할 수 있다.

표 1은 식각전의 YMnO<sub>3</sub> 박막표면과 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스혼합비가 2/8 그리고 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>의 가스혼합비가 1/9인 조건에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막 표면의 상대적 원소 비를 나타내고 있다. 표 1에서 보는 바와 같이 이트륨(Yttrium)과 산소의 상대적 원소 비는 각각 13.8%와 22.1%로 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스혼합비가 2/8인 조건으로 식각된 시료에서 최소 값을 보였고 Mn 또한 감소한 것을 관찰할 수 있다. Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 식각 되는 경우, Y와

Mn은 Cl 라디칼과 결합하고 이는 Ar 이온의 충돌에 도움 받아 YMnO<sub>3</sub> 박막의 표면으로부터 제거됨을 할 수 있다. CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>의 비가 1/9인 가스혼합조건에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 표면에서의 Y와 O의 상대적 원소비는 증가하였고 Mn과 Cl의 상대적 원소 비는 감소하였다. OES 결과로부터 10%의 CF<sub>4</sub>를 Cl<sub>2</sub>에 첨가했을 때 Cl 라디칼이 증가함에도 불구하고 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막에서 Cl의 상대적 원소비가 줄어든 것은 박막이 상대적으로 전기음성도가 작은 Cl (3.0) 라디칼보다 F (3.98) 라디칼과 더욱더 잘 반응하기 때문이다. CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 식각된 박막에서의 Y는 YF<sub>x</sub> 형태로 표면에 남게 되는데 이는 Y-F의 화학적 결합력이 Y-Cl의 화학적 결합력 보다 크고, YF<sub>x</sub> 화합물은 YCl<sub>x</sub> 화합물보다 휘발성이 작아[5] 표면에서 제거되기 힘들기 때문이라 판단된다.

Ar/Cl<sub>2</sub> 및 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합조건에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막 표면에서의 Cl 과 F 그리고 YMnO<sub>3</sub> 박막과의 화학적 결합상태를 조사하기 위해 XPS 분석을 하였다. 그림 3은 식각전의 YMnO<sub>3</sub> 박막표면과 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스혼합비가 2/8 그리고 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>의 가스혼합비가 1/9인 조건에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막표면의 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<sub>5/2</sub> 와 Y-O 3d<sub>3/2</sub> 피크가 나타났다. Ar/Cl<sub>2</sub>의 비가 2/8인 조건에서 식각한 경우 Y-O 결합은 as-dep. 상태보다 급격히 감소하며 이러한 결과로부터 Y-O 결합은 Ar 이온들의 충돌과 Y와 Cl과의 화학적 결합을 통해 쉽게 깨지며 Cl 라디칼에 의해 형성된 YCl<sub>x</sub> 형태의 화합물은 표면에서 효과적으로 제거되는 것으로 판단된다. CF<sub>4</sub>를 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 결합에너지 보다 크고, 피크의 세기 또한 Y-O보다 크다. 이러한 결과로부터 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 F 라디칼은 Cl 라디칼보다 Y와 쉽게 결합하지만 비휘발성인 YF<sub>x</sub>가 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<sub>3/2</sub>와 Mn 2p<sub>1/2</sub>가 각각 645.2와 656.9 eV에 각각 위치하고 있다.

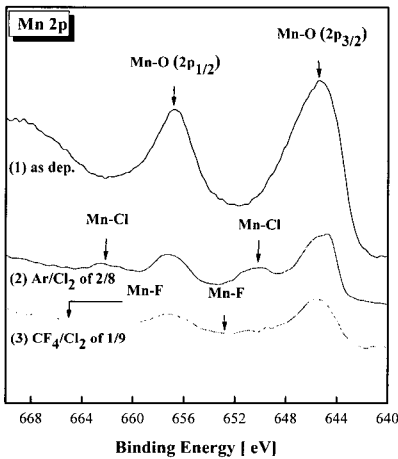
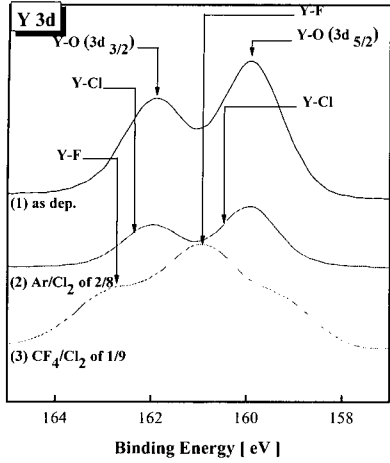
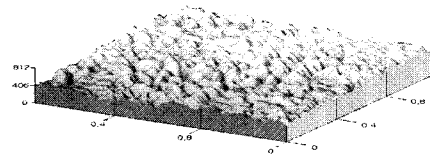


그림 3. 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 (a) Y 3d, (b) Mn 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

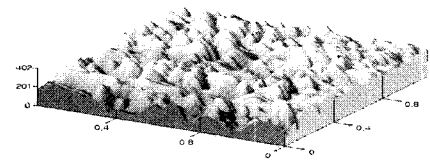
Fig. 3. (a) Y 3d and (b) Mn 2p XPS narrow scan spectra of etched YMnO<sub>3</sub> thin films.

Ar/Cl<sub>2</sub>의 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. CF<sub>4</sub> 첨가의 경우 Mn-Cl 피크는 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 반면에 Mn-O 피크의 경우는 Y-O 피크와는 달리 CF<sub>4</sub>를 첨가했을 경우에도 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 Y와 F가 반응하여 형성된

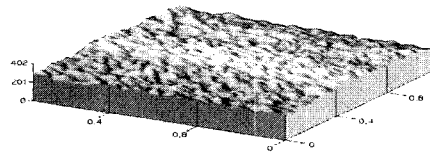
YF<sub>x</sub> 형태의 화합물은 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각물을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 YMnO<sub>3</sub> 박막과 Cl 라디칼과의 결합을 막는 표면 보호막으로 작용하는 것으로 해석 할 수 있다. CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>의 가스 혼합비가 1/9인 조건에서 식각된 경우 Mn 2p는 Mn-O, Mn-Cl 그리고 Mn-F의 세 가지 결합상태로 있을 것으로 판단된다. 그러나 그림 3(b)로부터 Mn-F의 정확한 결합에너지를 판단하기란 어려우며 다만 Mn-F 피크가 Y 3d 분석결과처럼 Mn-O나 Mn-Cl 보다 높은 결합에너지를 가질 것이라고 판단 할 수 있다. 그림 3(b)에서 보는 것처럼 Mn-Cl 피크가 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 조건에서 감소한 것과 표 1에서의 결과로부터 Mn은 F와 Cl 라디칼과의 화학적 결합으로 효과적으로 식각 된다고 판단 할 수 있다.



(a) as dep.



(b) Ar/Cl<sub>2</sub> of 2/8



(c) CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> of 1/9

그림 4. 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 AFM 이미지.

Fig. 4. AFM images of etched YMnO<sub>3</sub> thin films.

그림 4는 식각전의 YMnO<sub>3</sub> 박막표면과 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스혼합비가 2/8 그리고 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>의 가스혼합비가 1/9인 조건에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막표면의 AFM 이미지를 보여주고 있다. 그림 4(a)와 같이 식각전 박막에는 많은 결정이 존재하고 있으며, 박막의

RMS(root mean square) 거칠기는 4.4 nm이다. 그림 4(b)와 같이 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 식각된 박막의 거칠기는 5.7 nm로 식각전 박막보다 증가하였는데 이는 Ar 이온들에 의한 충격효과 때문이라 판단된다. 반대로 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마로 식각된 박막의 거칠기는 3.1 nm로 감소하였는데 이는 XPS 분석에서 보인바와 같이 YF<sub>x</sub> 형태의 잔여물이 발생하고 YMnO<sub>3</sub> 박막의 결정사이에 재증착하기 때문이라고 판단된다.

플라즈마 식각이 YMnO<sub>3</sub> 박막의 결정성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 XRD를 이용하여 식각 전후의 결정성을 관찰하였다. 그림 5는 식각전의 YMnO<sub>3</sub> 박막표면과 Ar/Cl<sub>2</sub> 가스혼합비가 2/8 그리고 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>의 가스혼합비가 1/9인 조건에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막표면의 XRD 회절 패턴을 보이고 있다.

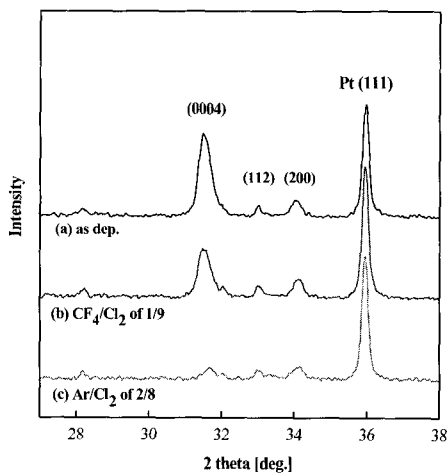


그림 5. 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 X선 회절 패턴.  
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of etched YMnO<sub>3</sub> thin films.

그림 5에서 보는 것처럼 식각전의 YMnO<sub>3</sub> 박막은 c-축의 (0004) 피크가 강하게 나타나고 있으며 다른 2차상이 관측되지 않는다. Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 식각된 경우의 (0004) 피크는 식각전의 (0004) 피크보다 현저히 감소해 c-축 배향성이 없는 반면 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 에서 식각된 박막의 경우는 (0004) 피크의 세기가 줄어들기는 했으나 c-축 배향성을 유지하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 YMnO<sub>3</sub> 박막은 비휘발성 식각 부산물로 인한 표면에서의 화학정량의

변화보다 Ar 이온에 의한 물리적 충격에 의해 결정성이 쉽게 손상되는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

Ar/Cl<sub>2</sub> 및 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마를 이용한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 최대 식각률은 Ar/Cl<sub>2</sub> 의 비가 2/8인 조건에서 300 Å/min 이었다. Cl<sub>2</sub> 에 Ar을 첨가할 경우 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각률은 증가하였고, 반면 CF<sub>4</sub>의 첨가는 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각률은 감소시켰다. 박막표면의 화학반응은 XPS를 이용하여 분석하였다. Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 Ar을 첨가하여 박막을 식각한 경우 Y 와 Mn은 Cl 라디칼에 의한 화학적 식각 및 Ar 이온에 의한 물리적 식각으로 효과적으로 제거되었다. 그러나 CF<sub>4</sub>를 Cl<sub>2</sub>에 첨가하여 식각한 경우 비휘발성 식각 부산물인 YF<sub>x</sub>가 표면에 남아있음을 확인하였다. AFM과 XRD의 결과로부터 Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막이 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 식각된 박막보다 많은 식각 damage를 받는 것을 확인하였다. 이는 YMnO<sub>3</sub> 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/YMnO<sub>3</sub>/Si(MFIS)-FET 구조를 위한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 영향", 전기전자재료학회논문지, 12권, 6호, p. 517, 1999.
- [2] 김재운, 김부근, 김강언, 정수태, 조상희, "Y/Mn 의 혼합비에 따른 YMnO<sub>3</sub> 세라믹의 소결 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 2호, p. 137, 2000.
- [3] 김창일, 장의구, 민병준, "유도결합 플라즈마를 이용한 YMnO<sub>3</sub> 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)O<sub>3</sub> films in CF<sub>4</sub> and Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> inductively coupled plasmas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol 40, No. 3A, p. 1408, 2001.
- [5] Handbook of Chemistry and Physics, edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, 1998).