

## 고밀도 CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마에서 YMnO<sub>3</sub> 박막의

### 식각 메카니즘

#### Etching Mechanism of YMnO<sub>3</sub> Thin Films in High Density CF<sub>4</sub>/Ar Plasma

이철인\*, 김동표\*\*, 김창일\*\*

(Cheol-In Lee, Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim)

#### Abstract

We investigated the etching characteristics of YMnO<sub>3</sub> thin films in high-density plasma etching system. In this study, YMnO<sub>3</sub> thin films were etched with CF<sub>4</sub>/Ar gas chemistries in inductively coupled plasma (ICP). Etch rates of YMnO<sub>3</sub> were measured according to gas mixing ratios. The maximum etch rate of YMnO<sub>3</sub> is 18 nm/min at CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) of 20%. In optical emission spectroscopy (OES) analysis, F radical and Ar\* ions in plasma at various gas chemistries decreased with increasing CF<sub>4</sub> content. Chemical states of YMnO<sub>3</sub> 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<sub>x</sub>, MnF<sub>x</sub> such as YF, YF<sub>2</sub>, YF<sub>3</sub> and MnF<sub>3</sub> were detected using SIMS analysis. The etch slope is about 65° and free of residues.

**Key Wards(중요용어)** : FRAM, YMnO<sub>3</sub>, Etching, CF<sub>4</sub>/Ar, ICP, XPS, Plasma

#### 1. 서론

최근 강유전체 메모리인 FRAM(ferroelectric random access memory)은 휴대통신장비, 논리IC, 스마트 카드 등에 적용시 성능과 전력소비효율 면에서 우수하여 각광을 받고 있다[1].

FRAM 메모리 소자는 쓰기뿐만이 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 사이에 흐르는 전류를 직접 제어하는 것이 가능하고, 비파괴판독(NDRO: non-destructive read-out)이 가능하다는 점이다. 메모리 셀에서 논리상태는 소스-드레인간 채널의 전도도에 의해 결정될 수 있는데, 이는 강유전체 게이트 물질의 분극상태에 의해 변경 가능하다.

MFSFET 구조로 제작된 FRAM의 읽기 동작은 비파괴판독 메모리에 요구되는 강유전물질의 분극상태 변화 없이도 수행될 수 있다. 최근에 강유전체와 Si 기판 사이에 CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 같은 버퍼층을 사용한

\* : 안산공대 전기과

(경기도 안산시 초지동 170

Tel : 031-490-6151

E-mail : cilee@ansantc.ac.kr)

\*\* : 중앙대학교 전자전기공학부

MFIS(metal ferroelectric insulator silicon) 구조가 더욱 향상된 강유전체/Si 계면특성을 얻을 수 있는 것으로 제안되었다[2].

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, YMnO<sub>3</sub> 같은 강유전 재료가 비휘발성 메모리의 절연재료로서 적합한 것으로 제안되었지만 이중 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>9</sub>는 높은 비투자율을 갖고는 있지만 Si 기판에 직접 증착할 경우 Bi나 Pb 같은 휘발성 원소들이 쉽게 Si 기판으로 확산해 들어가 점 결함이 되는 큰 단점을 가지고 있다. 반면 YMnO<sub>3</sub> 박막은 MFSFET나 MFISFET 구조를 갖는 고집적 FRAM에 적합하다.

YMnO<sub>3</sub>는 하나의 분극축(c축)을 가지며, 재산화가 쉽게 되지 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<sub>3</sub> 박막을 식각할 경우 측벽에 잔류물이 없는 수직 프로파일 식각공정이 필수적이다. 그러나 YMnO<sub>3</sub> 재료의 식각 특성에 관한 연구는 미진한 상태이다.

본 연구에서는 YMnO<sub>3</sub> 박막을 ICP (inductively coupled plasma) 식각장치와 CF<sub>4</sub>/Ar 가스를 사용하여 식각속도와 선택비(selectivity)에 따른 식각 특성을 연구하였다. XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)와 SIMS(secondary ion mass spectrometry)를 이용하여 플라즈마에 노출된 YMnO<sub>3</sub> 박막 표면의 화학적 결합상태를 조사하였고, OES(optical emission spectroscopy) 분석을 통하여 CF<sub>4</sub>/Ar 별크 플라즈마를 진단하였다. 또한 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 단면의 식각 프로파일과 측벽의 잔류물을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 기판은 3~8 Ω.cm의 비저항을 갖는 보론(B)이 도핑된 p형 (100)방향의 4인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 세척과 자연 산화막 제거를 위하여 기판을 1 : 4의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 10 : 1의 OH<sub>2</sub>O : HF 용액과 탈이온수 (deionized water)를 각각 사용하였다. 웨이퍼를 세척을 한 후 rf 스퍼터링 시스템으로 실리콘 웨이퍼 위에 직접 YMnO<sub>3</sub> 박막을 증착시켰다. Rf 스퍼터링 시스템은 4인치의 마그네트론 스퍼터링 소스를 장착하였으며, 스퍼터링 소스와 기판사이의 거리는 약 6cm이다. 스퍼터링 target으로는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 1 : 1로 혼합한 99.9% 순도의 YMnO<sub>3</sub> single target을 사용하였다. YMnO<sub>3</sub> 박막을 스퍼터링 증착시킬 때, rf 전력 밀도, 반응로 압력 및 O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합에서의 산소 분압비는 각각 1.85 W/cm<sup>2</sup>, 5×10<sup>-3</sup> Torr와 20 %로

고정시켰다. YMnO<sub>3</sub> 박막을 증착시키는 동안, 기판은 접지 하였으며 기판 온도는 가스전도 가열 (gas conduction heating) 방식을 사용하여 실온 (27 °C)으로 고정시켰다. 증착속도는 약 6.25 Å/min이었으며, YMnO<sub>3</sub> 박막의 두께는 약 150nm이었다. YMnO<sub>3</sub> 박막 증착 후 870°C의 O<sub>2</sub> 분위기에서 30분 동안 열처리를 수행하였다. YMnO<sub>3</sub> 박막 증착 후, RBS (Rutherford backscattering spectrometry)를 이용하여 YMnO<sub>3</sub> 박막의 두께 및 조성을 측정하였다. 증착된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 유전상수는 300 °K에서 약 20 이었다[6]. 이와 같이 준비된 YMnO<sub>3</sub> 박막을 ICP 장비를 이용하여 식각하였다. CF<sub>4</sub>/Ar의 가스 혼합비에 따른 식각 특성에 관하여 실험하였고, 이에 대한 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 NANOTEK 사의 NTS-U101 OES (optical emission spectroscopy) 장비를 이용하여 플라즈마를 진단하였고, VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 장비를 이용하여 식각 전후의 YMnO<sub>3</sub> 박막의 표면을 분석하였다. 또한 Ar과 CF<sub>4</sub>의 혼합비를 다르게 하여 식각하였을 때, 각각의 원소들의 상대적인 비를 구하여 어떤 효과에 의해서 식각되어 제거되었는지를 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al Kα (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<sup>+</sup> 이온이 사용되었다. YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각 단면의 식각 프로파일 및 측벽의 잔류물을 관찰하기 위해 Hitachi S-800 SEM 시스템을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

YMnO<sub>3</sub> 박막을 ICP 장비와 CF<sub>4</sub>/Ar 가스를 이용하여 식각하였다. 그림 1은 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각속도와 완충층으로 사용되는 CeO<sub>2</sub> 및 마스크 물질로 사용되는 감광막(PR)에 대한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각속도와 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 CF<sub>4</sub> 함유량이 증가함에 따라 20%까지는 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각속도는 증가하였고, CF<sub>4</sub> 함유량이 20%이상 증가함에 따라 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각속도는 감소하였다.

감광막에 대한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 선택비는 CF<sub>4</sub> 함유량이 20%까지는 미소하게 증가하였으나, 20%이상에서는 감소하였다. CeO<sub>2</sub> 박막에 대한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 선택비는 CF<sub>4</sub> 함유량이 50%까지는 증가하였으나

50%이상에서는 감소하였다. 두 경우 모두의 식각 선택비는 실제 응용하기에는 부적당하게 낮았다.

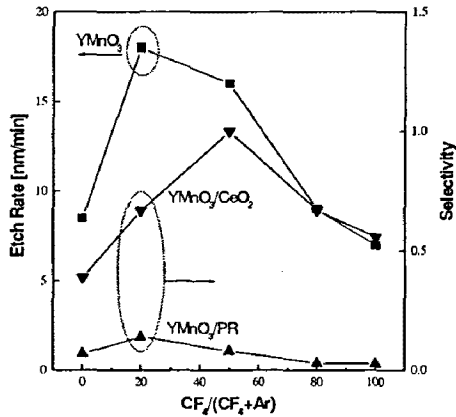


그림 1 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각속도 및 선택비

YMnO<sub>3</sub> 박막의 최대 식각속도는 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 18 nm/min이었다. 이는 YMnO<sub>3</sub> 박막을 식각함에 있어 Ar 이온에 의한 물리적인 식각이 F 라디칼에 의한 화학적 식각에 비해 더욱 효과적으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따라 YMnO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, 및 감광막의 식각 특성을 이해하기 위해서 OES를 이용하여 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) 가스 플라즈마 특성을 분석하였다.

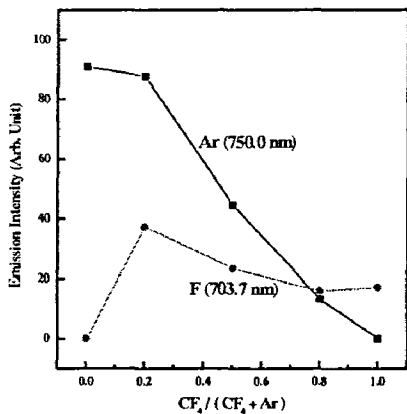


그림 2 OES를 이용한 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마의 F 라디칼 및 Ar의 광방출세기

그림 2는 OES를 이용하여 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) 가스 혼

합비에 따른 CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마의 F 라디칼 및 Ar의 방출세기를 측정된 결과이다. 검출된 F 라디칼 및 Ar의 파장은 각각 703.5 nm, 750.4 nm이었다.

CF<sub>4</sub> 함유량이 증가함에 따라 Ar 방출세기는 서서히 감소하였다. Ar 원자의 방출세기는 CF<sub>4</sub> 함유량이 20%가 될 때까지 서서히 감소하였으며 20%를 넘어 서면서 급격히 감소하였다. 이러한 결과로부터 CF<sub>4</sub>의 비가 낮은 경우 전자와 Ar 원자의 충돌에 의한 CF<sub>4</sub>의 분리가 증가함에 기인하여 F 라디칼의 방출 세기가 증가한 것이라는 것을 확인할 수 있었다.

CF<sub>4</sub>의 비율이 더 높은 경우에 F와 Ar 라디칼 방출세기는 Ar 원자가 감소함에 따라 감소하였다. 그림 2에 나타난 것과 같이 CF<sub>4</sub> 함유량이 낮은 경우 Ar과 F 라디칼이 훨씬 많은 것을 볼 수 있다.

YMnO<sub>3</sub> 박막 표면의 식각된 성분중 금속(Y, Mn)-F는 상대적으로 용융점과 비등점이 높아 YMnO<sub>3</sub>의 식각속도는 CF<sub>4</sub>의 함유량이 낮은 경우 더 높을 것으로 예상할 수 있다.

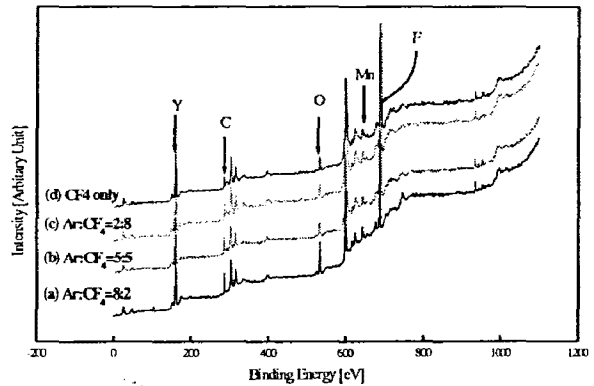


그림 3 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 YMnO<sub>3</sub> 표면의 XPS wide scan 스펙트럼

그림 3은 XPS 분석을 이용한 YMnO<sub>3</sub> 표면에서의 화학적 결합상태를 보인 것으로 Y, Mn, O, F가 검출되었다. XPS를 이용한 narrow scan 분석은 YMnO<sub>3</sub>와 라디칼의 화학적 반응을 조사하기 위한 것이다. YMnO<sub>3</sub> 막은 두가지 성분(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 의해 증착되었기 때문에 화학적 상태의 비교는 CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마의 비율에 따른 플라즈마 YMnO<sub>3</sub>의 식각 특성을 관찰하는데 유용하다.

그림 4는 CF<sub>4</sub>/Ar 혼합비를 변수로 한 식각에 따른 YMnO<sub>3</sub> 막 표면에서 Y, Mn의 피크치 변화를 보인 것이다.

그림 4(a)에 나타난 것과 같이 Y 3d 스펙트럼은 155.9 eV와 158.0 eV에서 각각 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3d<sub>5/2</sub>)와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3d<sub>3/2</sub>)의 두 개의 피크를 보이고 있는데, 이 피

크들은  $CF_4$ 의 비율이 높을수록 넓게 됨을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 Y와 F 사이에 YF,  $YF_2$ ,  $YF_3$  같은 화학적 반응이 일어난다는 사실을 알 수 있으며 피크들은  $Y_2O_3$ 와 Y-F로 나타날 수 있다. 결합에너지가 153.2 eV, 155.1 eV인 곳에서도 Y-F의 피크가 나타났다. Y-O 결합은 Y-Y 결합보다 더 에너지가 크므로[7]  $Y_2O_3$  피크는  $CF_4$ 의 함유량이 증가함에 따라 서서히 감소하였다.

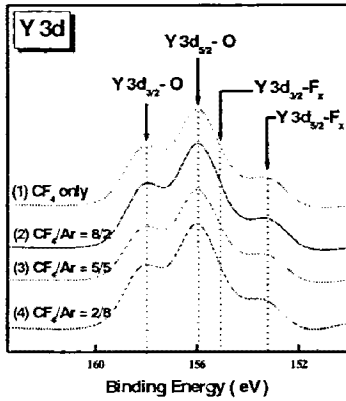


그림 4(a)  $CF_4/(CF_4+Ar)$  가스 혼합비에 따라 식각된  $YMnO_3$  박막 표면에서의 Y-3d narrow scan 스펙트럼

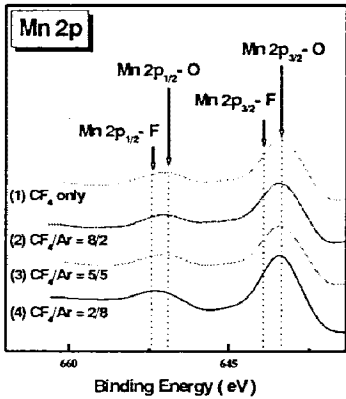


그림 4(b)  $CF_4/(CF_4+Ar)$  가스 혼합비에 따라 식각된  $YMnO_3$  박막 표면에서의 Mn-2p narrow scan 스펙트럼

그림 4(b)는  $CF_4/(CF_4+Ar)$  가스 혼합비에 따라 식각된  $YMnO_3$  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 641.8 eV, 652.2 eV 이었다. Mn-O 피크는  $CF_4$  함유량이 증가함에 따라 감소하였고 반면 Mn-F 피크는 증가하였다. 이러한 결과로부터 Mn-Mn 결합이 Mn-F 결합보다 약하므로[7] Mn-Mn 결합은 Ar 이온 충돌에 의해 보다 쉽게 결합이 깨어져 제거되었기 때문이라 판단되며  $Mn_2O_3$  피크의 강도는 Ar의 증가에 따라 감소하는 것으로 볼 수 있다.

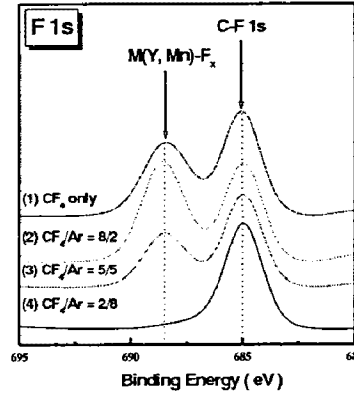


그림 4(c)  $CF_4/(CF_4+Ar)$  가스 혼합비에 따라 식각된  $YMnO_3$  박막 표면에서의 F-1s narrow scan 스펙트럼

그림 4(c)는  $CF_4/(CF_4+Ar)$  가스 혼합비에 따라 식각된  $YMnO_3$  표면에서의 F 1s의 narrow scan 스펙트럼을 보인 것으로 F의 피크는 C-F 결합의 결합에너지에 해당되는 685 eV에 하나만이 나타났다. 그러나 (2)~(4)의 스펙트럼에서는 두 개의 F 피크가 보였다. 하나의 피크는 C-F 결합에너지에 대응되는 것이고, 다른 하나의 피크는 688.5 eV로 M(Y, Mn)-F 결합에 대응되는 결합에너지로 나타났다.

그림 4(c)의 (1)에서 금속-F 결합은 보이지 않았지만, (2)~(4)에서는 금속-F의 결합이 나타났다. M(금속)-F의 결합강도는  $CF_4$  함유량이 20~50%로 증가함에 따라 증가한 반면 그 이상에서는 감소하였다. 이러한 결과는 M과 F는  $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가 20%인 경우 화학적 반응을 함으로써 M-F 식각 부산물이 Ar 이온과의 충돌에서 효과적으로 제거됨을 의미한다.  $CF_4$  함유량이 20% 이상에서 Ar 이온 충돌의 효과는 감소하며 M-F의 강도는 증가하였다.  $CF_4$  가스 혼합물만을 사용한 경우 M-F의 강도는 Ar 이온 충돌이 없으므로 인하여 감소하였다. 즉, Ar 이온의 충돌로 인하여 화학 반응이 증가됨을 알 수 있다.

XPS 분석 결과를 검증하기 위해  $CF_4/(CF_4+Ar)$  가스 혼합비가 20%인 조건에서  $YMnO_3$  막 표면의 SIMS 분석을 수행하였다. 그림 5에 나타난 바와 같이 YF,  $YF_2$ ,  $YF_3$ ,  $MnF_3$  같은 M-F가 검출되었으며,

또한 MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 다양한 형태의 망간 산화물이 YMnO<sub>3</sub> 박막에 존재하는 것도 알 수 있다.

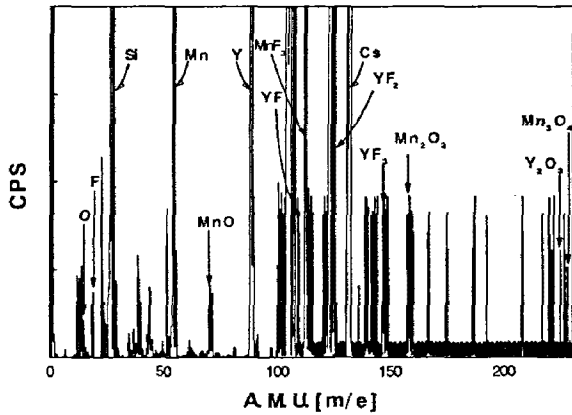


그림 5 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar)=20%에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 막 표면의 이차이온질량 SIMS 분석

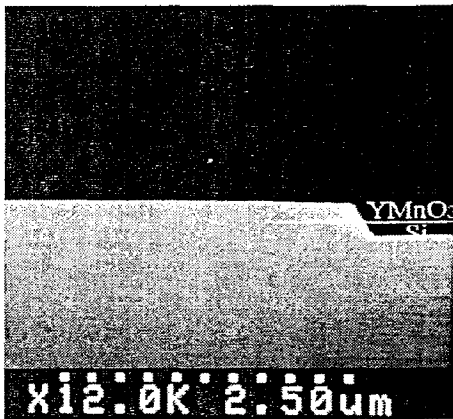


그림 6 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar)=20%에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 SEM 단면 사진

그림 6은 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar)가 0.2인 조건에서 식각된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 SEM 단면 사진이다. 식각 경사는 약 65° 정도이었고, 측벽에 잔류물이 존재하지 않는 것을 볼 수 있다. 고집적 메모리 소자로의 적용을 위해 지속적인 식각 프로파일의 개선에 관한 연구가 필요하다고 생각된다.

#### 4. 결론

YMnO<sub>3</sub> 박막을 ICP 식각 시스템에서 CF<sub>4</sub>/Ar 가스 플라즈마를 이용하여 식각하였다. YMnO<sub>3</sub> 박막의 식각율은 600W의 rf power, 200V의 dc 바이어스,

2Pa의 내부압력과 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+Ar)가스 혼합비가 20% 일 때 최대를 보였다. 이때 CeO<sub>2</sub>에 대한 YMnO<sub>3</sub>의 선택비는 0.7 이었다. 식각 경사는 약 65° 정도이었고, 측벽 잔류물은 없었다. YMnO<sub>3</sub> 박막은 Ar 이온에 의한 물리적 식각과 F 라디칼에 의한 화학적 식각에 의해 효과적으로 식각되었다.

플라즈마에 노출된 YMnO<sub>3</sub> 막 표면의 화학적 상태가 XPS에 의해 분석되었다. F와 YMnO<sub>3</sub>의 반응에 의한 식각 산출물인 YF<sub>x</sub>, MnF<sub>x</sub>는 높은 용융점과 비등점으로 인하여 표면에 남아있었다. M-F는 Ar 이온 스퍼터링에 의해 효과적으로 제거되었다. SIMS 분석은 YF<sub>x</sub>(YF, YF<sub>2</sub>, YF<sub>3</sub>), MnF<sub>x</sub>(MnF<sub>3</sub>)가 식각된 YMnO<sub>3</sub>의 표면에 남아있음을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 정보통신부 2000년도 대학기초연구 지원 사업비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, Science, 246 (1989) 1400
- [2] S. Imada, S. Shouriki, E. Tokumitsu, and H. Ishiwara, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 6497
- [3] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, and T. Ito, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 1011
- [4] N. Fujimura, H. Tanaka, H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Yoshimura, T. Ito, and T. Minami, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) L1601
- [5] S. Imada, T. Kuraoka, E. Tokumitsu and H. Ishiwara, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 666
- [6] H. N. Lee, Y. T. Kim, and Y. K. Park, Appl. Phys. Lett., 74 (1999) 3887
- [7] Handbook of Chemistry and Physics, edited by David R. Lide, CRC Press, New York, 1998-1999, pp.9-51