## Cl<sub>2</sub> 가스를 이용한 Ni 박막의 건식 식각

<u>조한나</u>, 민수련, 리유에롱, 정지원<sup>\*</sup> 인하대학교 화학공학과 (cwchung@inha.ac.kr<sup>\*</sup>)

#### Dry Etching of Nickel thin films using a Cl<sub>2</sub>/Ar gas

# Han Na Cho, Su Ryun Min, Yue Long Li, Chee Won Chung<sup>\*</sup> Department of Chemical Engineering, Inha University (cwchung@inha.ac.kr<sup>\*</sup>)

## 서론

최근에 정보통신분야의 지속적인 발달로 인하여 메모리 소자들에 대하여 초집적화와 초 고속화의 요구가 제시되고 있다. 이에 대응하기 위한 차세대 비휘발성 메모리소자 가운 데 하나로서, 외부 인가전압에 의해 소자의 전기적 저항특성이 변화하는 원리를 이용한 산화물 저항변화 메모리(oxide resistive random access memory)가 크게 주목받고 있다. 이 메모리는 낮은 소비전력, 빠른 데이터 읽기-쓰기 속도, 작은 셀 면적 등의 특징을 가지며 또한 간단한 구조를 이루기 때문에 제조공정 비용과 결함을 줄일 수 있는 장점도 가지고 있다. 우주복사선이나 전자파 등에 영향을 받지 않아 우주공간에서도 제 기능을 발휘하 며 10<sup>10</sup> cycle 이상 반복해서 정보를 쓰고 지울 수 있어서 저장매체가 요구되는 모든 기기 에 사용이 가능하다. 산화물 저항변화 메모리 소자에는 저항체로서 NiO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, 그 리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 이성분계 산화물질이, 전극 물질로서는 Ni, Ti, 그리고 TiN 등이 후 보 물질로서 주목받고 있다[1, 2].

본 연구에서는 산화물 저항변화 메모리의 핵심 전극물질인 Ni 박막을 고밀도 플라즈마 를 생성시키는 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각(inductively coupled plasma reactive ion etching: ICPRIE) 장비를 사용하여 식각하여 식각 속도, 프로파일을 관찰함으로써 우 수한 식각 프로파일을 갖는 Ni 박막을 얻고자 하였다.

#### <u>실험</u>

본 연구에서는 산화물 저항변화 메모리의 핵심 전극물질인 Ni 박막을 고밀도 플라즈마를 생성시키는 ICPRIE 장비를 사용하여 식각하였다. ICPRIE 시스템은 크게 load lock chamber, main process chamber 그리고 substrate susceptor로 구성되어 있다. Substrate susceptor는 chiller에 의해 15 °C의 일정한 온도로 냉각되어지며, 시료가 놓여지는 substrate 는 He 가스를 이용하여 냉각된다. ICP 생성을 위하여 chamber 상단에 감겨진 코일은 13.56 MHz rf power supply에 연결되어 있으며 이로 인하여 고밀도 플라즈마가 유도된다. Self bias voltage는 또 하나의 13.56 MHz의 rf power가 substrate susceptor에 연결되어 유도 되고 독립적으로 ion energy를 조절한다.

Ni 박막은 Ti (50 Å)/SiO<sub>2</sub> (1000 Å)/Si 기판위에 e-beam 증착 방법을 통하여 2500 Å의 두께로 증착되었으며, 1.2 µm 두께의 photoresist (PR)가 stepper에 의하여 Ni 박막위에 패 턴되었다. 패턴된 Ni 박막은 Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스로 식각 되었으며, 공정 변수로서 Cl<sub>2</sub> 가스 의 농도, coil rf power, 기판에 가해지는 dc-bias voltage, 그리고 공정 압력이 선택되었고 이에 따른 식각 속도와 식각 프로파일이 관찰되었다. 박막의 식각 속도를 측정하기 위해 서 Dektak surface profilometer가 사용되었으며, field emission scanning electron microscopy (FESEM)에 의해서 식각 프로파일이 관찰되었다.

### 결과 및 토론

Figure 1은 Cl<sub>2</sub> 가스의 농도 변화에 따른 PR 패턴된 Ni 박막의 식각 속도이다. Cl<sub>2</sub> 가스가 증가할수록 식각 속도가 감소하였다. Ni 박막은 순수한 Ar 조 건에서 오직 Ar 양이온의 스퍼터링 효과에 의해 노 출된 표면이 식각된다. 그리고 식각 가스로서의 Cl 의 양이 증가함에 따라 체임버 내부의 Ar의 농도가 줄어든다. Ar 양이온의 양이 줄어들고 이에 따른 스퍼터링 효과가 줄어들기 때문에 식각속도가 줄어 든다.

Figure 2는 식각 가스로서 첨가된 Cl<sub>2</sub> 가스의 농도 변화에 따라 식각된 Ni 박막의 식각 프로파일을 보 여준다. Figure 2의 (a)는 순수한 Ar에서 식각된 Ni 박막으로서 식각된 측벽에 많은 재증착 물질이 형 성되었다. 이는 식각 가스의 화학적 반응의 효과 없이 물리적인 스퍼터링 효과에 의해서만 식각이 되기 때문에 표면에서 떨어져나간 Ni 입자들이 식 각된 표면으로부터 벗어나지 못하고 측벽에 재증착

된 것을 알 수 있다. 그러나 Cl<sub>2</sub> 가스를 첨가한 Figure 2의 (a), (b) 그리고 (c)의 경우에, 스퍼터링된 Ni 입자와 Cl 라디칼이 반응하여 휘발되므로 재증착이 형성되지 않았고 Cl2 농도가 증가할수록 스퍼터링 효과가 감소하는 것으로 인하여 식각 경사가 점차 기울어지 는 경향을 보이고 있다. Figure 2의 결과를 통해서 20% Cl<sub>2</sub> 가스 농도에서 가장 좋은 식 각 프로파일을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Cl<sub>2</sub> 농도 변화에 따라 가장 우수한 식각 결과가 관찰된 20% Cl<sub>2</sub> 가스농도를 선택하여, coil rf power를 변수로 하는 식각 결과를 Figure 3에서 보여준다. Figure 3의 (a)에서 coil

rf power가 증가할수록 체임버 내의 플라즈마 밀도가 증가하기 때문에 식각속도가 증가한다. coil rf power가 증가하면 coil 주변에 존재하는 전자의 양과 그 운동에너지가 증가한다. 그러 므로 주입된 Ar 가스와 Cl<sub>2</sub> 가스의 해리시키는 이온화 에너지가 증가하므로 결국에는 플라즈 마의 밀도가 증가하게 된다. 해리된 Ar 이온과 Cl 라티칼에 의해서 Ni 박막의 식각 속도가 증가한다. Figure 3의 (b)와 (c)는 coil rf power 를 변화시켜 식각한 Ni 박막의 식각 프로파일 을 보여준다. coil rf power가 증가함에 따라 더 욱 수직적인 Ni의 경사를 얻을 수 있었다.

Figure 4의 (a)는 식각 변수로써 기판에 가해준 dc-bias voltage를 변화시켰을 때의 식각속도를 보여준다. dc-bias voltage를 가해주면 플라즈마 내의 양이온들이 Ni 박막으로 충돌하게 된다. Ni 박막은 높은 운동에너지를 가지고 박막으 로 이동하는 양이온들에 의해서 스퍼터링되어 제거된다. 이때 dc-bias voltage가 증가함에 따 라서 양이온들은 더욱 큰 운동에너지를 갖고 박막을 식각하기 때문에 식각속도가 빨라진다. Figure 4의 (b)와 (c)는 각각 200 V와 400



Fig. 1 Etch rate of Ni thin films at various Cl<sub>2</sub> concentrations; coil rf power of 900 W; dc-bias voltage of 300 V; gas pressure of 5 mTorr.



Fig. 2 FESEM micrographs of etched Ni thin films at various Cl<sub>2</sub> concentrations of (a) pure Ar, (b) 20% Cl<sub>2</sub>/Ar, (c) 60% Cl<sub>2</sub>/Ar, and (d) 100% Cl<sub>2</sub>/Ar; coil rf power of 900 W; dc-bias voltage of 300 V; gas pressure of 5 mTorr.

화학공학의 이론과 응용 제12권 제2호 2006년



Fig. 3 (a) Etch rates of Ni thin films as a variation of coil rf powers and FESEM micrographs of etched Ni thin films at various coil rf powers of (b) 700 W and (c) 1000 W; gas concentration of 20%  $Cl_2/Ar$  mixture gas; dc-bias voltage of 300 V; gas pressure of 5 mTorr.

V의 dc-bias voltage에서의 식각 프로파일을 식각프로파일을 보여준다. dc-bias voltage의 증 가에 따라 식각 경사가 급해지는 것이 관찰된다. 이는 dc-bias voltage가 증가할수록 Cl 라 티칼에 의한 화학적 식각 효과보다 양이온들의 물리적인, 즉 수직적인 식각 효과가 더 많 은 영향을 미치기 때문이다. 이와 같이 기판에 높은 dc-bias voltage를 가해주었을 때, Ni 박막의 더 좋은 식각 프로파일을 얻을 수 있었다.

공정압력(gas pressure)의 변화에 따른 식각 속도와 식각 프로파일을 figure 5에서 보여준 다. 공정압력의 변화에 따라 플라즈마의 밀도와 플라즈마 내의 입자들의 운동에너지, 즉 평균자유행로(mean free path)가 변한다. Figure 5의 (a)의 결과로부터 플라즈마의 밀도와 입자들의 운동에너지의 차이가 식각 속도에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그 러나 figure 5의 (b)와 (c)의 결과로부터 식각 프로파일은 낮은 공정압력에서 더 좋은 결과 를 보여준다. 이는 낮은 공정압력에서 Ni 박막의 식각 메카니즘에 플라즈마의 밀도 보다 스퍼터링의 효과가 더 크게 작용함을 보여준다.



Fig. 4 (a) Etch rates of Ni thin films as a variation of dc-bias voltages and FESEM micrographs of etched Ni thin films at various dc-bias voltages of (b) 200 V and (c) 400 V gas concentration of 20%  $Cl_2/Ar$  mixture gas; coil rf power of 900 W; gas pressure of 5 mTorr.



Fig. 5 (a) Etch rates of Ni thin films as a variation of gas pressure and FESEM micrographs of etched Ni thin films at various gas pressures of (b) 1 mTorr and (c) 10 mTorr gas concentration of 20% Cl<sub>2</sub>/Ar mixture gas; coil rf power of 900 W; dc-bias voltage of 300 V.

<u>결론</u>

본 연구에서는 고밀도 플라즈마를 생성하는 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각을 이용하여 Ni 박막의 식각 특성을 연구하였다. Cl<sub>2</sub>/Ar의 혼합 가스를 이용한 식각에서 Cl<sub>2</sub> 농도가 감소할수록 Ni 박막의 식각속도는 증가하였고 식각 경사는 수직에 가까운 경향을 보였다. 그리고 pure Ar에서는 많은 양의 재증착이 보였으며 적은 양의 Cl<sub>2</sub> 가스가 첨가 되었을 때 재증착이 형성되지 않았다. 가장 좋은 프로파일이 관찰된 20% Cl<sub>2</sub> 가스 농도에서 식각 변수인 coil rf power, 기판에 가해지는 dc-bias voltage, 그리고 공정압력을 변화 시켜 Ni 박막의 식각 속도와 식각 프로파일을 관찰하였다. Coil rf power와 dc-bias voltage 가 증가할수록 식각 속도는 증가하였고 식각 경사는 수직에 가까운 결과를 보였다. 또한 공정압력의 변화에 따른 식각 속도의 변화는 거의 없었지만 공정압력이 낮을수록 더 좋은 식각 프로파일이 관찰되었다. 본 연구의 결과로서, 20% Cl<sub>2</sub> 가스 농도, 1000 W의 coil rf power, 400 V의 dc-bias voltage, 그리고 1 mTorr의 공정압력에서 식각된 Ni 박막의 가장 좋은 식각 프로파일을 얻을 수 있었다.

## <u> 참고문헌</u>

- Seo, S., Lee, M. J., Seo, D. H., Jeoung, E. J., Suh, D. S., Joung, Y. S., Yoo, I. K., Hwang, I. R., Kim, S. H., Byun, I. S., Kim, J. S., Choi, J. S., and Park, B. H., "Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films", *Appl. Phys. Lett.*, 85(23), 5655-5657(2004).
- Beak, I. G., Kim, D. C., Lee, M. J., Kim, H. J., Yim, E. K., Lee, M. S., Lee, J. E., Ahn, S. E., Seo, S., Lee, J. H., Park, J. C., Cha, Y. K., Park, S. O., Kim, H. S., Yoo, I. K., Chung, U. I., Moon, J. T., and Ryu, B. I., *Electron Devices Meeting*, 2005. *IEDM Technical Digest. IEEE International*, 750-753(2005).