

고밀도 플라즈마에 의한 Y_2O_3 박막의 식각 메커니즘 연구

Etch Mechanism of Y_2O_3 Thin Films in High Density Plasma

김영찬, 김창일, 장의구

(Young-Chan Kim*, Chang-Il Kim*, and Eui-Goo Chang*)

Abstract

In this study, Y_2O_3 thin films were etched with inductively coupled plasma (ICP). The etch rate of Y_2O_3 , and the selectivity of Y_2O_3 to $YMnO_3$ were investigated by varying $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio. The maximum etch rate of Y_2O_3 , and the selectivity of Y_2O_3 to $YMnO_3$ were 302/min, and 2.4 at $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio of 0.2 respectively. In x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, Y_2O_3 thin film was dominantly etched by Ar ion bombardment, and was assisted by chemical reaction of Cl radical. These results were confirmed by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) analysis. YCl , and YCl_3 existed at 126.03 a.m.u, and 192.3 a.m.u, respectively

Key Words(중요용어) : FRAM, Y_2O_3 , ETCH, MFIS, ICP

1. 서론

최근 강유전체 메모리(ferroelectric random access memory ; FRAM) 소자를 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 강유전체 메모리는 기존 DRAM의 공정을 그대로 적용할 수 있고, 비휘발성 동작, 고속, 대용량, 저소비전력 등의 장점을 가지고 있어 차세대 메모리로서 관심이 증대되고 있는 상황이다[1] 이러한 강유전체 메모리 구조 중 특히 MFSFET(metal-ferroelectric-semiconductor field effect transistor)는 긴 읽고쓰기 사이클, 간단한 회로, 고속, 저전력소모, 셀 사이즈 감소 등과 같은 장점을 가지고 있어 비휘발성메모리에서 중요한 역할

을 할 것으로 기대된다[2]. 그러한 장점에도 불구하고 MFSFET의 경우 강유전체와 Si 기판 사이의 확산과 원하지 않는 SiO_2 의 형성과 같은 치명적인 문제를 안고있다. 이러한 문제는 MFSFET의 강유전특성을 감퇴시킬 수 있다. 이러한 문제들을 보완하기 위해 MFSFET에 유전상수가 높은 Y_2O_3 등을 절연층(Insulator)으로 삽입한 MFISFET가 제안되고 있다[3]. Y_2O_3 박막은 SiO_2 에 비해 상대적으로 큰 유전상수를 가지며, 다른 절연물질보다 화학적으로 안정하다. 그러므로, Y_2O_3 박막은 MFISFET 강유전체 메모리에서 절연,완충층으로써의 응용이 기대되고 있다. 이러한 응용을 위해서는 Y_2O_3 박막의 식각이 필수적임에도 불구하고 Y_2O_3 박막의 식각 기술은 초보적이며, Y_2O_3 박막의 고집적 강유전체 메모리 응용을 위해서는 식각에 관련한 더 많은 연구가 선행되어야 할 것으로 생각된다. 본 논문에서는 Y_2O_3 박막의 식각 메커니즘을 유도결합 Cl_2/Ar 플라즈마를 이

* 중앙대학교 전자전기공학부
(서울특별시 동작구 흑석동 221 중앙대학교,
Fax: 02-812-9681
E-mail: young95_k@hotmail.com)

용하여 연구하였고 플라즈마 식각 후 박막표면에서의 화학반응을 알아보기 위하여 XPS와 SIMS를 수행하였다.

2. 실험방법

본 실험은 Y_2O_3 박막의 식각 메커니즘을 알아보기 위하여 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비 변화에 따른 Y_2O_3 박막과 $YMnO_3$ 의 식각율과 $YMnO_3$ 에 대한 Y_2O_3 박막의 식각 선택비를 조사하였다. 식각 조건은 각각 rf 전력이 600W, dc bias 전압이 -200V, 반응로압력이 15mTorr, 기판온도가 25°C 이었다. Cl_2 가스의 첨가량에 따른 플라즈마특성을 연구하기 위해 Cl라디칼의 변화량을 OES(optical emission spectroscopy)를 사용하여 분석하였다. Y_2O_3 박막을 플라즈마 식각 후 시료의 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 ESCALAB 220-IXL XPS로 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Al K α (1486.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 $E_p=20$ eV(혹은 40 eV)로 수행하였다. 또, 질량분석을 위해 SIMS 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

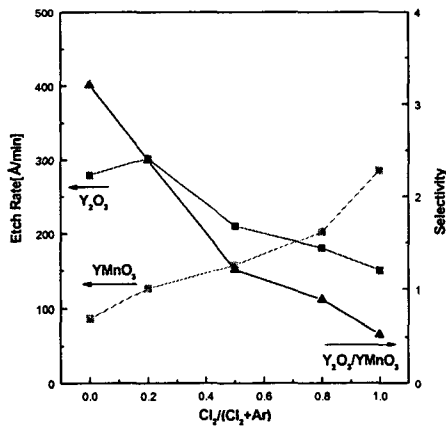


그림 1. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 Y_2O_3 와 $YMnO_3$ 의 식각율과 $YMnO_3$ 에 대한 Y_2O_3 의 선택비

Figure 1. Etch rate of Y_2O_3 , $YMnO_3$ and selectivity of Y_2O_3 to $YMnO_3$ as a function of $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio

그림 1은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비 변화에 따른 Y_2O_3 박막과 $YMnO_3$ 박막의 식각율과 $YMnO_3$ 박막에 대한 Y_2O_3 박막의 선택비를 보여주고 있다. 이때 식각 공정 조건은 각각 rf power가 600 W, dc bias 전압이 -200 V, 반응로 압력이 15 mTor, 기판 온도는 25°C 이었다. 그림 1에서 보는 바와 같이 $Cl_2/(Cl_2+Ar)=0.2$ 까지 Y_2O_3 박막의 식각 속도가 증가하고, Cl_2 가스 양이 그 이상으로 증가함에 따라 Y_2O_3 박막의 식각속도는 감소하였다. 따라서 Y_2O_3 박막을 식각 하는데 있어서 Ar 이온 충돌에 의하여 Y_2O_3 박막 물질을 활성화 시키고, Cl 라디칼과의 화학 반응을 하여 식각 된다고 판단된다. Y_2O_3 박막에 대한 $YMnO_3$ 의 식각 선택비를 살펴보면, Y_2O_3 박막에 대한 SiO_2 와 PR의 식각 선택비는 모두 감소하였다. 이는 Y_2O_3 박막은 Ar 이온 충돌에 의한 식각이 화학적 식각에 의하여 보다 효율적으로 식각 되나, $Cl_2/(Cl_2+Ar)=0.2$ 인 경우에, Y_2O_3 박막의 식각 속도는 302Å/min이고, PR의 식각 선택비는 0.48이었고, SiO_2 의 선택비는 0.62 이었다.

Cl_2 가스의 첨가량에 따른 Y_2O_3 박막의 식각율에 대한 영향을 알아보기 위하여 OES를 이용하였고, 그림 2에서 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 상대적인 방출 분광 세기가 나타나 있다.

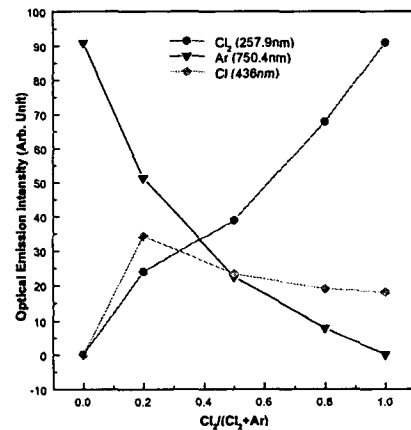


그림 2. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 상대적인 방출 분광 세기

Figure 2. Relative optical emission intensity as a function of gas mixing ratio

그림 2에서 보는 바와 같이 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2까지 증가함에 따라 Ar 원자가 감소하는 데

반해 Cl 라디칼과 Cl₂ 분자는 증가한다. 또 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스혼합비가 0.2 이상으로 증가함에 따라 Cl₂ 분자는 증가하는 데 반해 Cl 라디칼과 Ar 이온은 감소한다. 이와 같은 결과는 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스혼합비가 0.2 인 지점에서는 Ar 원자와 Cl₂ 분자의 충돌로 인해 Cl 라디칼이 증가하기 때문이고, Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스혼합비가 0.2 이상일때는 Ar 원자가 감소함으로 인해 Cl 라디칼이 점차적으로 감소하기 때문임을 보여준다.

표 1은 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따른 식각된 Y₂O₃ 박막표면에서의 상대적인 원소비를 보여준다.

Atom \ Etch gas	Y	O	C	Cl
As-deposited	18.2	48.4	33.4	0
Ar only	11.4	63.6	24.5	0
Ar/Cl ₂ =8/2	7.1	61.4	27.3	4.2
Ar/Cl ₂ =5/5	10.3	61.0	25.7	3.0
Cl ₂ only	12.3	53.5	27.7	6.4

표 1. Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 Y₂O₃ 박막의 상대적인 원소비

표 1에서 보는 바와 같이 Ar만으로 식각된 Y₂O₃에서의 Y의 상대적인 원소비가 Cl₂만으로 식각된 Y₂O₃에서의 Y의 상대적인 원소비보다 낮고, 또한 Cl₂/(Cl₂+Ar)=0.2에서 식각된 Y₂O₃에서의 Y의 상대적인 원소비보다 낮다. 이것은 Y₂O₃ 박막의 Y-O결합이 Ar 이온에 의해 깨지고 깨진 Y과 Cl의 화학적 결합에 의해 YCl₃ (또는 YCl) 형성함을 보여주는 것이다. 그러나 YCl₃의 증기압이 매우 낮으므로 YCl₃를 제거하기 위해서는 Ar이온에 의한 충돌이 필수적이다.

Y과 Cl사이의 화학적 결합을 좀 더 정확하게 조사하기 위하여 XPS narrow scan이 수행되었다. 그림 3은 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 Y₂O₃ 박막 표면의 Y 3d XPS narrow scan을 보여준다. 그림 3. Y 3d XPS narrow scan 스펙트럼은 Y-O와 Y-Cl로 분해될 수 있고, 결합에너지가 각각 157.3 eV와 159.6 eV인 곳에서 Y-O(3d_{5/2})와 Y-O(3d_{3/2})의 결합이 관찰되었다. 또한 결합에너지가 각각 156 eV와 158.3 eV인 곳에서 Y-Cl(3d_{5/2})와 Y-Cl(3d_{3/2})의 결합이 관찰되었다. 그림 3에서 스펙트럼 (3)-(5)가 화학적 결합으로 인해 shift되었음을 보여주고, 스펙트럼 (2)-(3)은 스펙트럼 (1)을 제외한 다른 스펙트럼의 피크 세기보다 작아졌음을 알 수 있다.

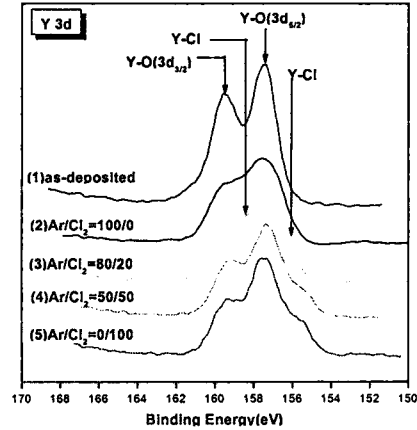


그림 3. 식각 후 Y₂O₃ 박막 표면의 Y 3d XPS narrow scan 스펙트럼

Figure 3. Y 3d XPS narrow scan spectra of Y₂O₃ surface etched with Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio

이러한 결과는 Y-Cl결합이 Ar 가스량이 증가함에 따라 Ar 충돌에 의해 효과적으로 제거될 수 있다는 것을 보여준다.

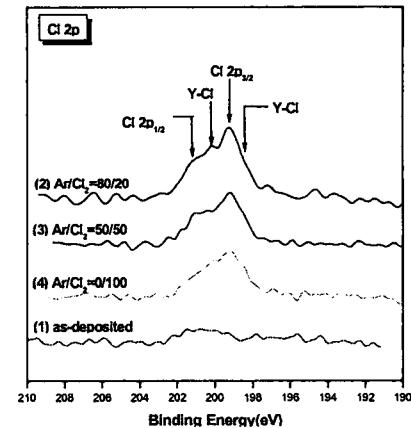


그림 4. 식각 후 Y₂O₃ 박막 표면의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼

Figure 4. Cl 2p XPS narrow scan spectra of Y₂O₃ surface etched with Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio

스펙트럼 (4)-(5)에서는 피크의 폭이 154.2 eV와 161.5 eV 근방에서 넓어졌음을 알 수 있다.

그림 4는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 Y_2O_3 박막 표면의 Cl 2p XPS narrow scan을 보여 준다. 그림 4의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼에서는 결합에너지가 각각 199.3 eV와 201.2 eV인 곳에서 Cl 2p_{1/2}와 Cl 2p_{3/2}의 피크가 관찰되었고, 결합에너지가 198.2 eV와 200eV인 곳에서는 Y-Cl(3d_{5/2})와 Y-Cl(3d_{3/2})의 결합이 관찰되었다.

이와 같은 결과는 Y와 Cl 라디칼이 화학적으로 반응하고 있음을 의미한다. Cl 라디칼에 의한 화학적인 식각이 있었음을 확인할 수 있었다. 이러한 XPS 분석결과를 확인하기 위하여 SIMS 분석이 수행되었다.

그림 4는 0.2의 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에서 식각된 Y_2O_3 박막 표면에 대한 SIMS 분석결과이다.

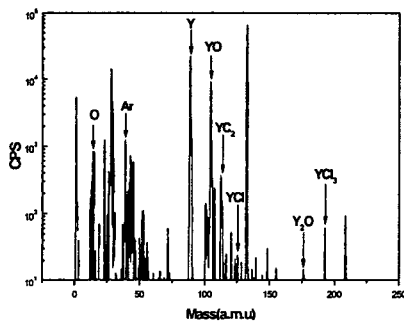


그림 5. $Cl_2/(Cl_2+Ar) = 0.2$ 에서 식각된 Y_2O_3 박막 표면의 SIMS에 의한 질량 분석

Figure 5. Mass analysis of Y_2O_3 surface etched with $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio of 0.2

그림 4에서는 YCl과 YCl₃가 각각 126.03 a.m.u, 192.3 a.m.u에서 검출되었다. 이러한 결과는 위에서 언급한 XPS 분석결과와 마찬가지로 Y-Cl의 결합이 존재함을 증명해 준다.

4. 결론

본 논문에서는 Y_2O_3 박막의 식각 메커니즘을 연구하기 위하여, Y_2O_3 박막을 ICP 식각 시스템을 사용하여 Cl_2/Ar 가스 플라즈마로 식각하였다. 0.2의 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비로 Y_2O_3 박막을 식각하였을 때, Y_2O_3 박막의 식각 속도는 최대였으며 그 값은 302 A/min 이었고, 이때 YMnO₃에 대한 Y_2O_3

박막의 선택비는 2.4 이었다. XPS 분석을 통해 Y과 Cl의 화학적 반응을 확인하였고, SIMS 분석을 통해 Y-Cl 결합이 존재함을 확인하였다. 이러한 결과는 XPS 분석결과와 일치하는 것이다.

참고 문헌

- [1] D. Ito, T. Yoshimura, N. Fujimura, and T. Ito, "Improvement of Y_2O_3/Si interface for FeRAM application" *Applied Surface Science* 159-160, p 138 (2000).
- [2] T. Yoshimura, N. Fujimura, D. Ito, and T. Ito, "Characterization of ferroelectricity in metal/ferroelectric/insulator/semiconductor structure by pulsed C-V measurement; Ferroelectricity in $YMnO_3/Y_2O_3/Si$ " *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 87, No.7, p. 3444 (2000)
- [3] Ho Nyung Lee, Myoung-Ho Lim, Yong Tae Kim, T.S. Kalkur and Sung Ho Choh, "Characteristics of Metal/Ferroelectric/Insulator/Semiconductor Field Effect Transistors Using a $Pt/SrBi_2Ta_2O_9/Y_2O_3/Si$ Structure" *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 37, p 1107 (1998).