

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 Wards(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 읽기쓰기 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 Ep=20 eV(혹은 40 eV)로 수행하였다. 또, 질량분석을 위해 SIMS 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

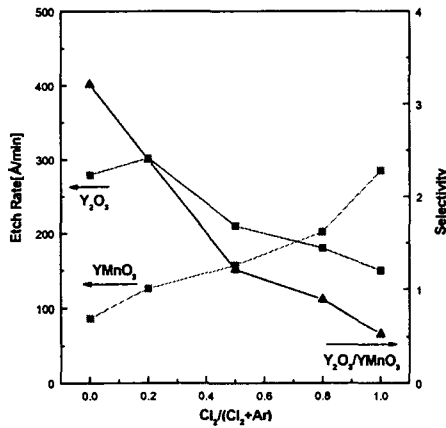


그림 1. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 Y_2O_3 와 $YMnO_3$ 의 식각율과 $YMnO_3$ 에 대한 Y_2O_3 의 선택비

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 302 Å/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.

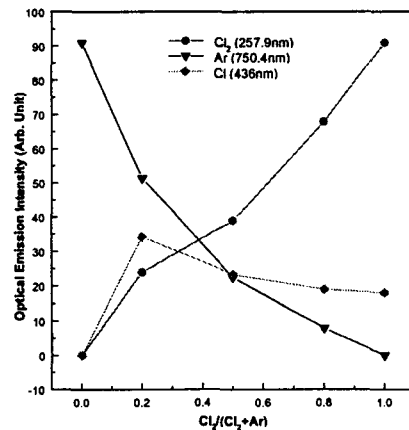


그림 2. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 상대적인 방출 분광 세기

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 이상일 때는 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.

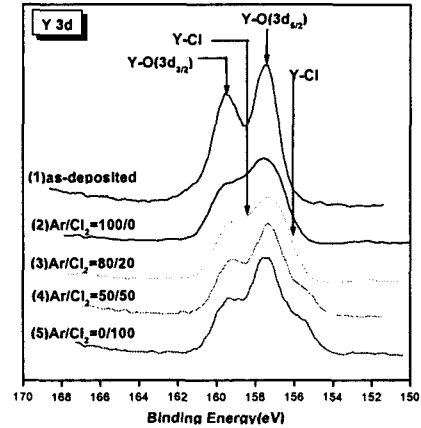


그림 3. 식각 후 Y₂O₃ 박막 표면의 Y 3d XPS narrow scan 스펙트럼

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

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

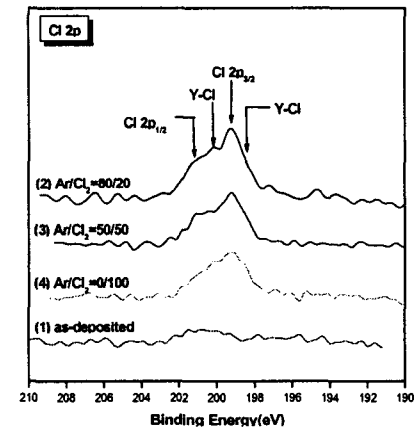


그림 4. 식각 후 Y₂O₃ 박막 표면의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼

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 화학적 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.

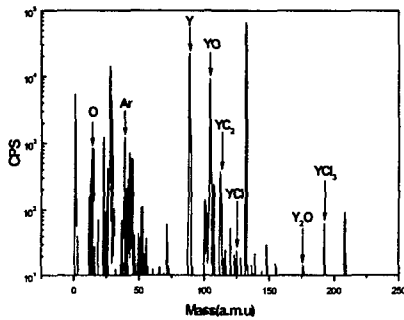


그림 5. $Cl_2/(Cl_2+Ar) = 0.2$ 에서 식각된 Y_2O_3 박막 표면의 SIMS에 의한 질량 분석
Figure 5. Mass analysis of Y_2O_3 surface etched with $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio of 0.2

그림 4에서는 YCl과 YCl_3 가 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 Å/min 이었고, 이때 $YMnO_3$ 에 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).