

Ar/CF₄/Cl₂ 플라즈마에 의한 CeO₂ 박막의 식각 특성 연구

A study on etch Characteristics of CeO₂ thin Film in an Ar/CF₄/Cl₂ Plasma

장윤성*, 장의구*, 김창일*, 이철인**, 김태형***, 엄준철****

(Yun-Seong Chang*, Eui-Goo Chang*, Chang-Il Kim*, Cheol-In Lee**, Tae-Hyung Kim***, Joon-Chul Eom****)

Abstract

The possibility of cerium dioxide (CeO₂) thin films as insulators of metal ferroelectric insulator semiconductor (MFIS) structures have been studied. The etching CeO₂ thin films have been performed in an inductively coupled Cl₂/CF₄/Ar plasma. The high etch rate of the CeO₂ thin film was 250 Å/m at a 10 % addition of Cl₂ into the Ar(80)/CF₄(20). The surface reaction of the etched CeO₂ thin films was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. There are Ce-Cl and Ce-F bonding by chemical reaction between Cl, F and Ce. These products can be removed by the physical bombardment of incident Ar ions.

Key Words : MFIS, CeO₂, Etching, Cl₂/CF₄/Ar

1. 서 론

FRAM (ferroelectric random access memory) 소자의 구조는 캐패시터형과 전계 효과 트랜지스터 (field-effect transistor)형으로 분류된다. 캐패시터형은 각각의 캐패시터가 트랜지스터 하나에 분리되는 것이다. FET형은 강유전체막이 게이트위에 증착되는 금속/강유전체/반도체 전계 효과 트랜지스터 (MFISFET : meta/ferroelectric/semiconductor field effect transistor)이다. 캐패시터형은 제조가 되어지고 있지만, 높은 집적도를 구현할 수 없다. MFISFET

형의 장점은 비파괴형 (NDRO : non-destructive read-out), 낮은 분극, 그리고 작은 메모리 셀 크기를 가지고 있다는 것이다. 그러나, MFISFET 구조는 실리콘 위에 강유전체 박막을 직접 형성하기가 어렵고, 또한 강유전체와 실리콘 기판사이에서 강유전체 박막의 원소가 실리콘 안으로 확산되어 실리콘 산화막과 같은 유전상수가 낮은 박막을 형성하여 강유전체 박막과 실리콘 사이의 계면 특성을 저하시키는 문제를 야기한다[1]. 이러한 문제를 해결하기 위해서, 강유전체 박막과 실리콘 사이에 완충층을 절연층으로 사용하는 금속/강유전체/절연체/반도체 구조의 전계 효과 트랜지스터 (MFISFET : metal/ferroelectric/insulator/semi-conductor field effect transistor)가 제안되어졌고 많은 연구가 되어지고 있다[2]. FET의 성능을 상당히 향상시키는 완충층으로는 CeO₂, Y₂O₃, 및 MgO 등이 보고되고 있다[3]. 이러한 완충층의 조건으로는 실리콘과의 적

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221 ,
Fax : 02-812-9651
E-mail : cikum@cau.ac.kr)

** : 안산공대 전기과

*** : 여주대 전기과

**** : 정수기능대

자 상수가 비슷하여야 하며, 누설전류가 낮아야 하고, 유전 상수가 높아야 한다. CeO₂ 박막은 유전상수(26)가 상대적으로 높고 격자 상수(5.41 Å)가 실리콘(5.43 Å)과 거의 비슷하며 화학적으로 안정한 구조를 가지고 있고 매우 높은 온도에서 안정적이다[4]. 따라서, CeO₂ 박막이 MFIS 구조를 가지는 FRAM 소자 적용을 위한 완충층으로 가장 적합하다고 사료된다.[4] 본 논문에서는 CeO₂ 박막의 식각 특성을 규명하기 위해서 Cl₂ 10%을 Ar(80)/CF₄(20) plasma 첨가하여 식각하였다. Cl₂/CF₄/Ar 플라즈마를 진단하기 위해서 optical emission spectroscopy (OES)를 이용하였다. 식각된 CeO₂ 박막의 화학적 결합상태를 분석하기 위해서 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하였다.

2. 실험방법

본 논문에서 사용된 기판은 보론이 도핑된 0.85~1.15 Ω.cm의 비저항을 갖는 (100) 방향의 p형 웨이퍼이고, 세척 및 자연 산화막 제거를 위하여 rf 스퍼터링 증착전에 1 : 10의 HF : H₂O 용액에 화학적으로 식각하였다. CeO₂ 박막은 산소 분위기에서 Ce target(순도=99.99%)을 사용하여 rf 스퍼터링으로 실리콘 기판위에 직접 증착시켰다. rf 스퍼터링 시스템은 4인치와 마그네트론 스퍼터링 소스를 장착하였으며, 스퍼터링 소스와 기판사이의 거리는 약 6 cm이다. rf 전력, 반응로 압력, 및 소스와 기판사이의 거리는 각각 100 W, 5 mTorr와 약 6 cm로 고정시켰다. 기판은 접지 하였으며 기판 온도는 가스 전도 가열 (gas conduction heating) 방식을 사용하여 실온 (27 °C)으로 고정시켰다. 산소 분압비는 O₂(20)/Ar(80)로 고정시켰다. CeO₂ 박막 증착 후에 전기적인 특성을 개선하기 위하여 산소 분위기에서 30분 동안 800 °C에서 열처리를 수행하였다. CeO₂ 박막의 증착 속도는 약 11 Å/min이었으며, 증착된 CeO₂ 박막의 두께는 약 1000 Å이었다. 그 두께는 RBS (Rutherford backscattering spectrometry)를 이용하여 측정하였다. 이와 같이 준비된 CeO₂ 박막의 플라즈마 식각은 유도 결합 플라즈마 장비를 이용하여 수행되어졌다. 가스 혼합비는 Cl₂를 0%에서 30%까지 Ar(80)/CF₄(20) plasma에 첨가하여 식각하였다. 식각 후, 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 NANOTEK 사의 NTS-UI01 OES (optical emission spectroscopy) 장비를 이용하여 플라즈마

를 진단하였다. VG Microtech 사의 XPS (ESCA 200)를 이용하여 식각후 CeO₂ 박막 표면의 화학적 성분과 식각 산물의 존재를 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al K α (1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

CeO₂ 박막은 rf 전력을 600 W, 직류 바이어스 전압은 -200 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 총 가스 유량은 30 sccm, 기판 온도는 25 °C에서 Cl₂를 0%에서 30%까지 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 첨가하는 가스혼합비로 식각하였다. 식각 속도에 대한 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂ 첨가효과를 알아보기 위해서 OES를 사용하여 Cl 라디칼, F 라디칼과 Ar 이온의 상대적인 밀도를 측정하였다. 그림 1은 Cl₂를 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 첨가하는 가스혼합비에 따른 Cl(436nm), F (703.7 nm)와 Ar (750.4 nm)의 방출 세기의 변화를 보여주고 있다. Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂ 첨가가 0 %에서 10 %까지 증가할수록 Cl 라디칼의 방출 세기는 급격히 증가하여 최고점에 도달하고, 반면에 F 라디칼과 Ar 이온의 세기는 급격히 줄어든다. 이 결과는 Cl₂ 분자의 해리가 증가하여 Cl 라디칼의 방출 세기가 증가하고 있다고 판단된다. 그러나, Cl₂ 첨가가 10 %를 초과하면 Cl 라디칼 세기는 줄어들고, 그 이유는 Ar 원자의 감소로 판단된다. 그림 2은 Cl₂를 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 첨가하는 가스혼합비에 따라 식각된 CeO₂ 박막의 식각 속도와 MFIS 구조에서의 CeO₂ 박막의 상부 강유전체 물질로 사용되는 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT), 전극 물질로 사용되는 백금 (platinum)에 대한 CeO₂ 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다.

그림 2에서 보는 바와 같이 Cl₂ 첨가 비율이 10 %까지 증가함에 따라 CeO₂ 박막의 식각 속도는 증가하였다. 이 결과로 보아 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂ 첨가가 CeO₂ 박막 표면에서 Cl, F와 Ce 사이에 반응을 강화한다고 판단된다. 하지만 Cl₂ 첨가 비율이 10 %보다 높아질수록 식각 속도는 감소하는 경향을 보이고 있는데, 그 이유는 식각 가스의 Ar 밀도의 감소에 의한 더 낮은 물리적인 스퍼터링에 의한다고 판단된다. CeO₂ 박막의 최대 식각 속도는 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂ 첨가비가 10%인 조건에서 270 Å/min이었다. CeO₂ 박막의 최대 식각 속도를 얻을 수 있는 조건에서 SBT에 대한 CeO₂ 박막의 선택비는 0.38이었다.

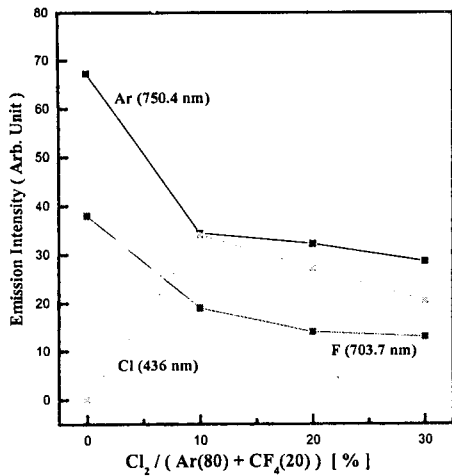


그림 1 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂를 첨가하는 가스혼합비에 따른 Cl 라디칼, F 라디칼과 Ar 이온의 방출 세기.

Fig. 1 Optical emission intensities of Cl, F, and Ar as a function of Cl₂ / (Ar(80) + CF₄(20)) gas mixing ratio.

Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂ 첨가 의해서 CeO₂ 박막의 식각 속도가 증가하는 이유를 알아보기 위해서 XPS 분석을 식각된 CeO₂ 박막 표면에서 수행하였다. 그림 3은 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂를 첨가하는 가스혼합비에 따라 식각된 CeO₂ 박막의 Ce 3d XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3의 (1), (2) 스펙트럼에서 883, 889.7 및 889 eV에서의 Ce 3d 피크들은 Ce 3d_{5/2}-O로 해석되어질 수 있다. 또한, 901.5와 908 eV에서의 Ce 3d 피크들은 Ce 3d_{3/2}-O로 해석되어질 수 있다. 그림 3의 (3) 스펙트럼에서 보는 바와 같이, 892.1, 900.0 및 910.6 eV에서의 피크들은 CF₄ 가스 첨가로 인한 Ce-F 결합으로 보여진다. 그림 5는 Ar 이온들 CeO₂ 박막에서 CeO와 충돌하여 Ce-O 결합이 깨지므로 인하여 CeO의 피크 세기가 감소하게 된다. 그러므로 스펙트럼 (1), (2)에서의 892.1, 900.0 및 910.6 eV 피크들은 세기가 완전히 줄어들게 되고, CeF를 형성하게 된다. 그림 3의 스펙트럼 (4)는 Ce-Cl 결합으로 보여지는 892.3, 900.1 및 910.4 eV 결합 에너지의 피크들을 나타낸다. 그림 5의 스펙트

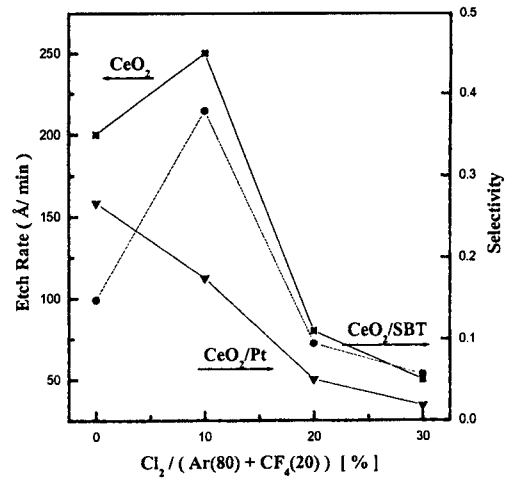


그림 (4)에서 보여진 대로 스펙트럼 (1), (2)에서의 피크 세기는 CeCl 형성으로 인하여 감소하게 된다. 그림 2 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂를 첨가하는 가스혼합비에 따른 CeO₂ 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 2 Etch rate and gas selectivities of CeO₂, as a function of Cl₂ / (Ar(80) + CF₄(20)) gas mixing ratio.

그림 4는 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂를 첨가하는 가스혼합비에 따른 식각된 CeO₂ 박막 표면의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 화학적 반응이 없는 narrow scan 스펙트럼에서는 Cl 2p_{3/2} 과 Cl 2p_{1/2} 의 두 개의 피크들이 나타난다. 그러나, Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂를 첨가할 때 식각된 CeO₂ 박막 표면의 Cl 2p 영역에서 새로운 피크들이 나타난다. 그 피크들은 Cl-Cl과 Ce-Cl의 화학적 구성물로 해석되어질 수 있다.[3] XPS 분석 결과, 식각된 CeO₂ 표면에서 Ce와 F, Cl의 화학적 결합이 존재하였고, Ce-F, Ce-Cl의 결합은 Ar 이온 충격에 의해 쉽게 제거되어지는데, Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂ 첨가비가 10% 이상 증가함에 따라서는 상대적으로 Ar 이온의 수가 적어져 표면에서 제거되지 못한 Ce-Cl과 Ce-F 결합이 존재하므로 식각 속도는 감소하고 있다고 판단되어진다.

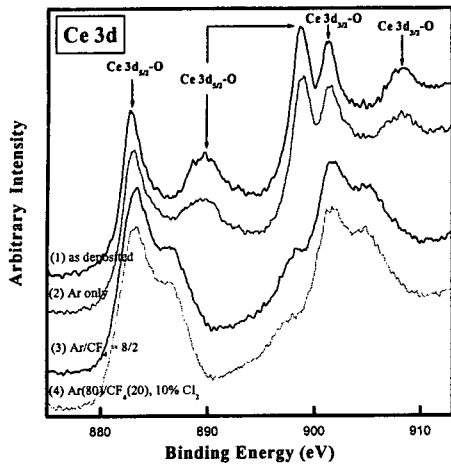


그림 3 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂를 첨가하는 가스혼합비에 따른 식각된 CeO₂ 박막 표면에서의 Ce 3d의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 3 Ce 3d XPS narrow scan spectra obtained from the CeO₂ thin film surfaces etched as a function of Cl₂ / (Ar(80) + CF₄(20)) gas mixing ratio.

4. 결론

CeO₂ 박막을 유도 결합 플라즈마 장비에서 Cl₂/CF₄/Ar plasma 를 이용하여 식각하였다.

CeO₂ 박막의 최대 식각 속도는 rf 전력이 700 W, 직류 바이어스 전압은 -200 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 총 가스유량은 30 sccm, 기판 온도는 30 °C, 및 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂ 첨가비가 10% 인 조건에서 250 Å/min이었으며, 이 때의 SBT에 대한 CeO₂ 박막의 선택비는 0.38이었다.

XPS 분석 결과, 식각된 CeO₂ 박막 표면에 Ce와 Cl, F의 화학적 반응으로 Ce-Cl과 Ce-F 화합물이 존재하였고 이 화합물은 Ar 이온 충돌에 의해 효과적으로 제거되는 것을 확인하였다. 그러므로, CeO₂ 박막은 Cl, F 라디칼의 화학적인 식각 도움을 받으며 Ar 이온의 스퍼터링에 의한 물리적 식각이 효과적임을 알 수 있었다.

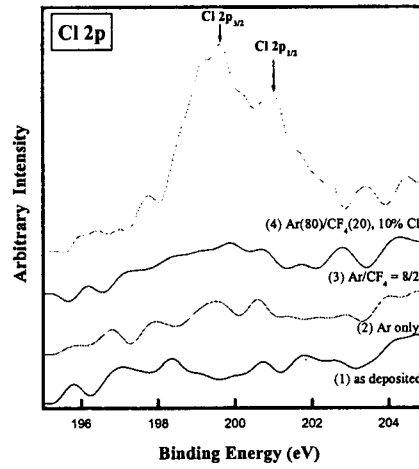


그림 4 Ar(80)/CF₄(20) 가스 혼합에 Cl₂를 첨가하는 가스혼합비에 따른 식각된 CeO₂ 박막 표면에서의 Cl 2p의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4 Cl 2p XPS narrow scan spectra obtained from the CeO₂ thin film surfaces etched as a function of Cl₂ / (Ar(80) + CF₄(20)) gas mixing ratio.

참고 문헌

- [1] 이남열, 정순원, 김용성, 김진규, 정상현, 김광호, 유병곤, 이원재, 유인규, 양일석, 전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, Vol. 1, No. 2, p.746, 2000.
- [2] E. Tokumitsh, R. I. Nakamura, and H. Ishiwara, IEEE Electron Device Lett, Vol. 18, No. 4, p. 160, 1997.
- [3] 오창석, 김창일, 권광호, 전기전자재료학회 2000년도 추계학술대회 논문집, Vol. 13, No. 1, p. 29, 2000.
- [4] H. W. Song, C. S. Lee, D. G. Kim, and K. S. No, Thin Solid Films, 368, p. 61, 2000.