

유도 결합 플라즈마(Cl_2/Ar)를 이용한 CeO_2 박막의 식각 특성 연구

A Study on the Etching Characteristics of CeO_2 Thin Films using inductively coupled Cl_2/Ar Plasma

오창석*, 김창일*, 권광호**

(Chang-Seok Oh*, Chang-Il Kim*, Kwang-Ho Kwon**)

Abstract

Cerium oxide thin film has been proposed as a buffer layer between the ferroelectric film and the Si substrate in Metal-Ferroelectric-Insulator-Silicon (MFIS) structures for ferroelectric random access memory (FRAM) applications. In this study, CeO_2 thin films were etched with Cl_2/Ar gas combination in an inductively coupled plasma (ICP). The highest etch rate of CeO_2 film is $230 \text{ \AA}/\text{min}$ at $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{Ar})$ gas mixing ratio of 0.2. This result confirms that CeO_2 thin film is dominantly etched by Ar ions bombardment and is assisted by chemical reaction of Cl radicals. The selectivity of CeO_2 to YMnO_3 was 1.83. As a XPS analysis, the surface of etched CeO_2 thin films was existed in Ce-Cl bond by chemical reaction between Ce and Cl. The results of XPS analysis were confirmed by SIMS analysis. The existence of Ce-Cl bonding was proven at 176.15 (a.m.u.).

Key Words(중요용어) : FRAM, MFIS, CeO_2 , ICP, Etch

1. 서론¹⁾

최근에 강유전체 메모리(FRAM)는 차세대 메모리 디바이스로써 많은 주목을 받고 있다. 강유전체 메모리 디바이스에 이용하기 위한 구조는 Field effect transistor (FET) 형과 Capacitor 형으로 분류되어진다. Capacitor Type은 1T-1C 형태이고, 현재 저용량의 메모리 디바이스가 양산되어지고 있지만 구조적인 문제로 인해 고집적화 하기에는 많은 어려움이 있다. 반면에 FET 형은 nondestructive readout (NDRO)과 메모리셀이 작다는 장점을 가지고 있고, 전계 효과 트랜지스터의 구조를 가지는 강유전체 메모리

디바이스에 대한 많은 연구가 되고 있다. Metal-ferroelectric-silicon FET (MFSFET) 구조를 가지는 FRAM이 오랜 기간 연구되어 오고 있지만 실리콘 위에 강유전체 박막을 직접 형성하기가 어렵고, 강유전체 박막 중의 원소가 실리콘 내로 확산하여 실리콘과 강유전체 박막 사이에 낮은 유전상수를 갖는 비정질 SiO_2 막을 형성하여 접촉 특성을 나쁘게 하는 문제가 대두되고 있다[1]. 이러한 문제들을 해결하기 위해서 실리콘과 강유전체 박막 사이에 완충층을 넣은 metal-ferroelectric-insulator-silicon FET (MFISFET) 구조가 제안되어졌고 많은 연구가 되고 있다. 현재 ZrO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 등의 절연막이 사용되어지고 있으나 CeO_2 박막은 실리콘과의 격자상수가 거의 같고 유전상수도 비교적 크기 때문에 MFIS 구조의 강유전체 메모리를 위한 절연물질로써 가장 적합하다고 사료된다[2],[3]. 본 논문에서는 CeO_2 박막을 $\text{Cl}_2/(\text{Cl}_2+\text{Ar})$ 가스 혼합비에 따라 식각하였고,

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울특별시 동작구 흑석동 221)
Fax: 02-812-9651
E-mail: cikim@cau.ac.kr)
** : 한서대학교 전자공학과

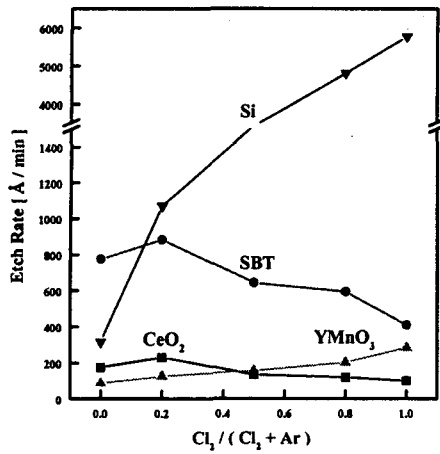


그림 1. Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따른 CeO₂, SBT, YMnO₃, Si의 식각률.

Fig. 1. The etch rate of CeO₂, SBT, YMnO₃, and Si as a function of Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

식각된 CeO₂ 박막의 표면반응을 관찰하기 위해 XPS와 SIMS를 사용하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시료는 비저항 0.85-1.15(Ω·cm)의 (100) p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 실리콘 웨이퍼 위에 1000 Å의 CeO₂ 박막을 성장하였다. CeO₂ 박막을 성장하기 전에 1% HF:H₂O 용액으로 60초 동안 화학적으로 식각하였다. CeO₂ 박막의 증착은 순도 99.99%의 Ce target을 산소분위기에서 rf 스퍼터링에 의해 증착되었다. 증착후 시료는 800℃에서 30분 동안 어닐링을 하였고 증착물은 27℃의 증착온도에서 10Å/min이었으며 CeO₂ 박막의 두께를 1000Å에 고정하였다. 준비된 CeO₂ 박막의 시료는 고밀도 플라즈마인 유도 결합 플라즈마를 이용하여 Cl₂/Ar의 가스 혼합비에 따라 실험하였으며 rf 전력, dc 바이어스 전압 및 반응로 압력은 600W, -200V, 15mTorr로 각각 고정되었다. 모든 시료는 1분 동안 식각되었고, CeO₂ 박막의 식각특성을 조사하기 위해 식각률 및 SBT, YMnO₃, Si에 대한 선택비의 관점에서 실험되어졌다. 식각된 CeO₂ 시료표면의 화학반응 메커니즘을 규명하기 위해 XPS를 통해 상대적인 원소비와 Ce, Cl의 narrow scan 스펙트럼을 분석하였으며 XPS 분석을 검증하기 위해서

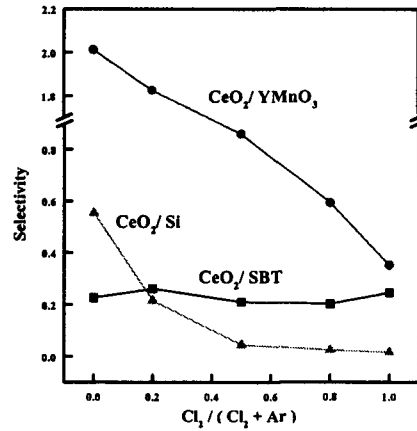


그림 2. Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따른 SBT, YMnO₃, Si에 대한 CeO₂의 선택비.

Fig. 2. The selectivities of CeO₂ to SBT, YMnO₃, and Si as a function of Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

SIMS를 이용하여 식각된 후의 CeO₂ 박막 표면의 질량을 분석하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따른 CeO₂, Si, SBT, YMnO₃의 식각률을 보여주고 있다. 총 가스 유량, rf 전력, dc 바이어스 전압, 반응로 압력은 30sccm, 600W, -200V, 15mTorr로 고정하였다. Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비가 증가함에 따라 CeO₂ 박막의 식각률은 감소하는 경향을 나타내었으며 0.2의 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에서 가장 높은 식각률인 230Å/min을 보였다. 이 결과로 보아 CeO₂ 박막은 Cl 라디칼의 화학적 반응의 도움을 받으며 식각되고 주된 식각 요인은 Ar 이온들의 물리적인 스퍼터에 의해 식각됨을 알 수 있었다. 일반적으로는 반응성 가스가 첨가되면 휘발성 부산물을 형성하여 식각이 증가하나 Cerium Chloride의 증기압이 낮기 때문에 비휘발성 특성을 가지게 되어 식각률이 감소함을 알 수 있었다. 그림 2는 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따른 Si, SBT, YMnO₃에 대한 CeO₂ 박막의 선택비를 보여주고 있다. 0.2의 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에서 Si, SBT, YMnO₃에 대한 CeO₂ 박막의 선택비는 2.2, 0.26, 1.83이다. YMnO₃는 물리적 스퍼터링보다 화학적반응에 의해 식각이 우세하며 CeO₂와의 선택

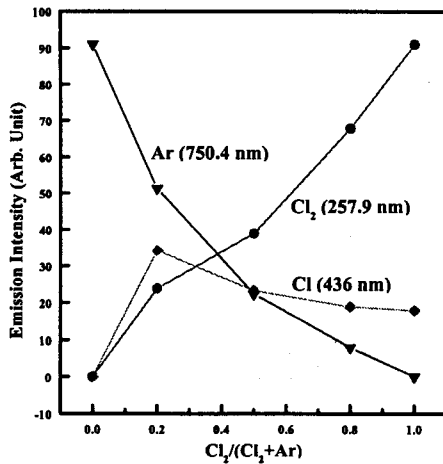


그림 3. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 Ar 이온, Cl 이온, Cl 라디칼의 세기.

Fig. 3. Relative optical signal intensity as a function of $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

비가 SBT보다는 더 높게 나타났다. CeO_2 의 식각률이 가스조성비의 따른 영향을 알아보기 위해 Optical Emission Spectroscopy(OES)를 통해 진단하였다. 그림 3에서 보여주는 바와 같이 0.2의 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에서 Cl 라디칼이 가장 높았으며 Cl_2 분압이 증가함에 따라서 Cl_2 원자를 해리 시켜줄 수 있는 Ar 이온들이 감소하므로 Cl 라디칼이 감소함을 보여준다. 그림 4는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 식각된 CeO_2 표면의 상대적인 원소비를 보여주고 있다. 0.2의 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에서 Cl 라디칼의 atomic percentage가 가장 높음을 확인할 수 있었다. 그림 5는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 식각된 CeO_2 박막 표면의 Ce 3d XPS narrow scan spectra를 보여주고 있다. 그림 5(1)에서 884eV, 902eV의 결합에너지를 갖는 피크들은 Ce $3d_{5/2}-O$, Ce $3d_{3/2}-O$ 와 일치하고 있으며 Cl_2 분압이 증가함에 따라 피크의 세기가 감소하고 있으며 이러한 결과들로부터 Ce-O결합이 Ar 이온들의 충격에 의해 깨어지고 깨진 Ce와 Cl과의 결합이 나타내고 있는 것으로 추정할 수 있다. 그림 6은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO_2 표면이 Cl 2p의 narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 6(1)에서 Cl $2p_{3/2}$ 와 Cl $2p_{1/2}$ 피크는 결합에너지가 199.1eV, 200.8eV에서 나타나고 있다. 그림 6(2), (3)에서 Ar 분압이 증가함에 따라 나타나고 있으며 Cl 2p 피크

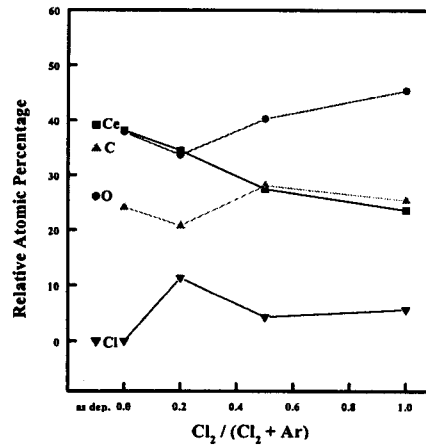


그림 4. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 식각 후 CeO_2 박막 표면의 상대적인 원소비.

Fig. 4. The relative atomic percentage of CeO_2 surface etched as a function of $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

가 넓어지고 있는 것으로 보아 Ce-Cl 결합이 나타나고 있는 것으로 추정할 수 있다. 그림 7은 0.2의 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비 조건에서 식각된 CeO_2 의 질량분석을 보여 주고 있다. XPS에 의한 분석 결과를 검증하고 구체적인 반응물의 형태를 고찰하기 위해서 SIMS를 이용하였다. SIMS 분석 결과, 176.15(a.m.u)에서 Ce-Cl 결합이 측정되었고 이로부터 식각후 CeO_2 박막 표면에 CeCl 결합이 존재함을 검증할 수 있었다.

4. 결론

유도 결합 Cl_2/Ar plasma을 이용하여 CeO_2 박막을 식각하였다. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에, rf 전력, dc 바이어스 전압, 반응로 압력이 0.2, 500W, -200V, 15mTorr에서 230 Å/min의 식각률을 얻을 수 있었다. $YMnO_3$ 에 대한 CeO_2 의 선택비는 1.83이었다. CeO_2 박막은 Cl 라디칼들의 화학적 반응의 도움을 받으며 Ar 이온들의 물리적인 스퍼터링에 의해 식각되어진다. XPS 분석결과 식각된 CeO_2 표면에서 Ce와 Cl의 화학적 반응에 의해 Ce-Cl 결합이 존재하였으며 SIMS 분석으로 Ce-Cl 결합의 존재를 확인하였다.

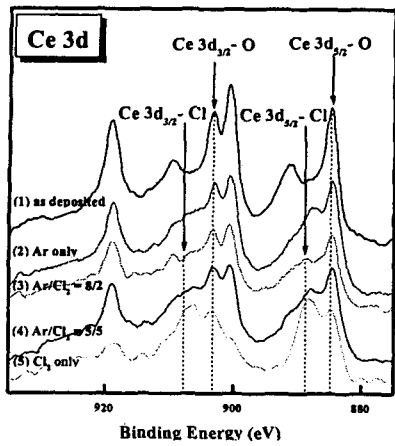


그림 5. Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO₂ 박막 표면의 Ce 3d narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5. Ce 3d XPS narrow scan spectra of CeO₂ surface etched with Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

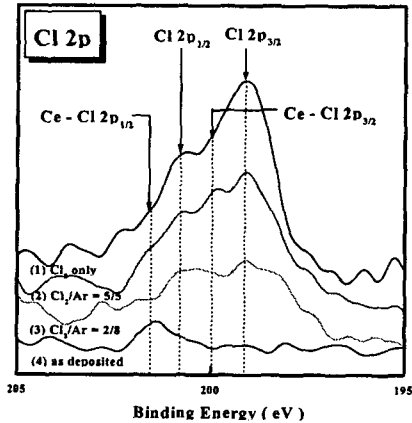


그림 6. Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO₂ 박막 표면의 Cl 2p narrow scan 스펙트럼.

Fig. 6. Cl 2p XPS narrow scan spectra of CeO₂ surface etched with Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

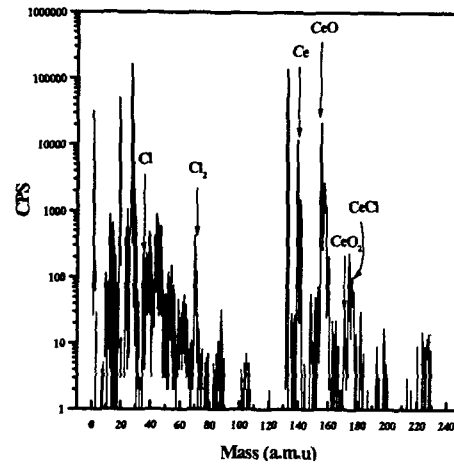


그림 7. 0.2의 Cl₂/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에서 식각된 CeO₂ 박막 표면의 질량 분석.

Fig. 7. Mass analysis of CeO₂ surface etched with Cl₂/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio of 0.2 by SIMS.

참고 문헌

- [1]. Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura, Daisuke Ito, and Taichiro Ito, "Characterization of ferroelectricity in metal/ferroelectric/insulator/semiconductor structure by pulsed C-V measurement; Ferroelectricity in YMnO₃/Y₂O₃/Si structure", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 87, pp. 3444-3449, 1999.
- [2]. Ye-Min Wu and Jyi-Tong Lo, "Dielectric Properties of PbTiO₃ Thin Films on CeO₂/Si(100) and Y₂O₃/Si(100)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 5645-5650, 1998.
- [3]. Dong Suk Shin, Ho Nyung Lee, Yong Tae Kim, In Hoon Choi and Byong Ho Kim, "Electrical Properties of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/CeO₂/SiO₂/Si Structure for Nondestructive Readout Memory", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 4373-4376, 1998.