

유도 결합 플라즈마를 이용한 CeO₂ 박막의 식각 메카니즘

The Etching Mechanism of CeO₂ Thin Films using Inductively Coupled Plasma

오창석, 김창일

(Chang-Seok Oh, Chang-Il Kim)

Abstract

Cerium dioxide (CeO₂) was used as the intermediate layer between the ferroelectric thin film and Si substrate in a metal-ferroelectric-semiconductor field effect transistor (MFSFET), to improve the interface property by preventing the interdiffusion of the ferroelectric material and the Si substrate. In this study, CeO₂ thin films were etched with a CF₄/Ar gas combination in inductively coupled plasma (ICP). The maximum etch rate of CeO₂ thin films was 270 Å/min under CF₄/(CF₄+Ar) of 0.2, 600 W/-200 V, 15 mTorr, and 25 °C. The selectivities of CeO₂ to PR and SBT were 0.21, 0.25, respectively. The surface reaction in the etching of CeO₂ thin films was investigated with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). There is a chemical reaction between Ce and F. Compounds such as Ce-F_x remains on the surface of CeO₂ thin films. Those products can be removed by Ar ion bombardment. The results of secondary ion mass spectrometry (SIMS) were consistent with those of XPS. Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine etched profiles of CeO₂ thin films. The etch profile of over-etched CeO₂ films with the 0.5 μm line was approximately 65°.

Key Words : FRAM, MFIS, CeO₂, Etching, CF₄/Ar, ICP

1. 서론

비파괴형 (NDRO : non-destructive read-out)인 강유전체-게이트 (FG : ferroelectric gate) FET는 커패시터에서의 전하가 아니라 분극의 방향으로 정보를 저장할 수 있다는 특징과 비휘발성의 고속 스위칭, 고밀도 집적회로가 가능한 기억소자로서 큰

관심을 끌어들였다[1,2]. 특히, 금속/강유전체/반도체 전계 효과 트랜지스터 (MFSFET : meta/ferroelectric/semiconductor field effect transistor) 구조의 강유전체 메모리는 읽고/쓰기 속도가 빠르고, 저전압에서 동작하며, 커패시터 영역이 불필요하고, 고집적화 등의 이점으로 차세대 메모리로 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나, MFS 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[3]. 이러한 문제를

중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221 중앙대학교,
Fax : 02-812-9651
E-mail : cikim@cau.ac.kr)
2001년 4월 23일 접수, 2001년 5월 19일 1차심사완료
2001년 7월 2일 2차심사완료

해결하기 위해서, 강유전체 박막과 실리콘 사이에 완충층을 절연층으로 사용하는 금속/강유전체/절연체/반도체 구조의 진계 효과 트랜지스터(MFISFET : metal/ferroelectric/insulator/semiconductor field effect transistor)가 제안되어졌고 많은 연구가 되어지고 있다[4]. 이러한 완충층의 조건으로는 실리콘과의 격자 상수가 비슷하여야 하며, 누설전류가 낮아야 하고, 유전 상수가 높아야 한다. MFIS 구조에 적용되는 완충층으로는 CeO_2 , Y_2O_3 , 및 MgO 등이 보고되고 있다[5]. 이들 박막 중에서 CeO_2 박막은 유전상수(26)가 상대적으로 높고 격자 상수(5.41 Å)가 실리콘(5.43 Å)과 거의 비슷하며 화학적으로 안정한 구조를 가지고 있다[6]. 따라서, CeO_2 박막이 MFIS 구조를 가지는 FRAM 소자 적용을 위한 완충층으로 가장 적합하다고 사료된다. MFIS 구조의 고집적 강유전체 메모리를 제작하기 위해서는 CeO_2 박막의 패턴 형성이 필수적임에도 불구하고 이에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

본 논문에서는 CeO_2 박막을 ICP (inductively coupled plasma) 식각 장치로 CF_4/Ar 가스 혼합비를 변화시키면서 식각하였으며, 식각된 CeO_2 박막의 표면분석을 위해 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)와 secondary ion mass spectrometer (SIMS)를 통해 고찰하였다. 또한 scanning electron microscopy (SEM)으로 CeO_2 박막의 식각 단면을 보았다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 보론이 도핑된 $0.85 \sim 1.15 \Omega \cdot cm$ 의 비저항을 갖는 (100) 방향의 p형, 4인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 세척 및 자연 산화막 제거를 위하여 기판을 1 : 4의 $H_2SO_4 : H_2O_2$ 및 1 : 10의 $HF : H_2O$ 용액과 탈이온수 (deionized water)를 각각 사용하였다. 웨이퍼를 세척을 한 후 rf 스퍼터링 시스템을 이용하여 실리콘 웨이퍼 위에 직접 CeO_2 박막을 증착시켰다. rf 스퍼터링 시스템은 4인치의 마그네트론 스퍼터링 소스를 장착하였으며, 스퍼터링 소스와 기판사이의 거리는 약 6 cm이다. 스퍼터링 target으로는 99.99% 순도의 Ce single target을 사용하였다. CeO_2 박막을 스퍼터링 증착시킬 때, rf 전력, 반응로 압력, 및 $O_2/(O_2+Ar)$ 가스 혼합에서의 산소 분압비는 각각 100 W, 7 mTorr와 20 %로 고정시켰다. CeO_2 박막을 증착시키는 동안, 기판은 접지 하였으며 기판 온도는 가스 전도 가열

(gas conduction heating) 방식을 사용하여 실온 ($27^\circ C$)으로 고정시켰다. CeO_2 박막 증착 후에 전기적인 특성을 개선하기 위하여 산소 분위기에서 30분 동안 $800^\circ C$ 에서 열처리를 수행하였다. CeO_2 박막의 증착 속도는 약 $22 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었으며, RBS (Rutherford backscattering spectrometry)를 이용하여 CeO_2 박막의 성장률을 측정하였고 CeO_2 박막의 두께는 약 1000 \AA 이었다[7]. 이와 같이 준비된 CeO_2 박막을 유도 결합 플라즈마 장비를 이용하여 식각하였다. CF_4/Ar 의 가스 혼합비에 따른 식각 특성에 관하여 실험하였고, 이에 대한 식각 매커니즘을 규명하기 위해서 NANOTEK 사의 NTS-U101 OES (optical emission spectroscopy) 장비를 이용하여 플라즈마를 진단하였다. VG Microtech 사의 XPS (ESCA 200)와 CAMECA 사의 SIMS (CAMECA IMS6F)를 이용하여 식각후의 CeO_2 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 $Mg K\alpha$ (1253.6 eV) 방사를 사용하였고, XPS 분석 결과를 비교하기 위하여 SIMS로 질량 분석을 수행하였다. SIMS 소스로는 1.11 kV와 $10.68 \sim 10.92 \text{ nA}$ 의 Cs^+ 이온이 사용되었다. 또한, CeO_2 박막의 식각 단면의 식각 각도 및 측벽의 잔류물의 유무를 관찰하기 위해 PHILIPS 사의 SEM (PHILIPS XL 30S FEG)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

CeO_2 박막을 유도 결합 플라즈마 장비에서 CF_4/Ar 가스를 이용하여 식각 하였다. 이때 식각 공정 변수는 rf 전력을 600 W, 직류 바이어스 전압은 -200 V , 반응로 압력은 15 mTorr , 총 가스 유량은 30 sccm , 기판 온도는 $25^\circ C$ 로 고정시켰다. $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 CeO_2 박막의 식각 속도 영향을 알아보기 위해 OES를 사용하여 F 라디칼과 Ar 이온의 상대적인 밀도를 측정하였다. 그림 1은 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 혼합비에 따른 F (703.7 nm)와 Ar (750.0 nm)의 방출 세기의 변화를 보여주고 있다. Ar 이온의 방출 세기는 CF_4 양이 증가하면서 빠르게 감소하였다. 그러나, F 라디칼의 방출 세기는 CF_4 양이 20 % 첨가까지 급격히 증가하다 그 이상 첨가시 감소하고 있다. 이 결과는 Ar 이온 충격 효과로 CF_4 분자의 해리가 증가하여 F 라디칼의 방출 세기가 증가하며, 그 이상 첨가시 상대적으로 Ar 원자가 감소하므로 F 라디칼의 세기가 감소하고 있다고 판단된다.

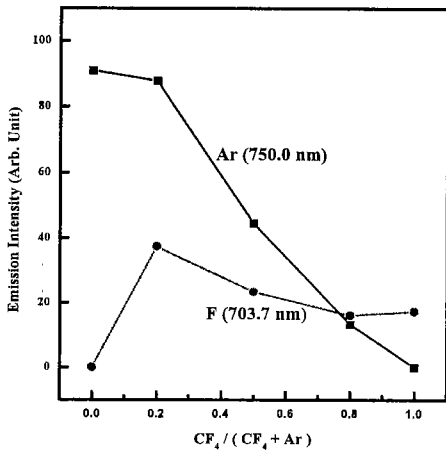


그림 1. $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 상대적인 F 라디칼과 Ar 이온의 방출 세기.

Fig. 1. Relative emission intensities of F radical and Ar ion as a function of $CF_4/(CF_4+Ar)$ gas mixing ratio.

그림 2는 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO_2 박막의 식각 속도와 MFIS 구조에서의 CeO_2 박막의 상부 강유전체 물질로 사용되는 $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT), 마스크 물질로 사용되는 감광막 (photoresist : PR)에 대한 CeO_2 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 CF_4 비율이 20 %까지 증가함에 따라 CeO_2 박막의 식각 속도는 증가하지만 CF_4 비율이 20 %보다 높아질수록 식각 속도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 결과로 보아, CeO_2 박막은 F 라디칼에 의한 화학적인 식각의 도움을 받으며 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링에 의해 효과적으로 식각된다고 판단된다. CeO_2 박막의 최대 식각 속도는 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 270 Å/min이었다. $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비가 증가함에 따라 SBT에 대한 CeO_2 박막의 선택비는 증가하는 경향을 보이는 반면에, PR에 대한 CeO_2 박막의 선택비는 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비가 증가할수록 천천히 감소하였다. CeO_2 박막의 최대 식각 속도를 얻을 수 있는 $CF_4/(CF_4+Ar) = 0.2$ 인 조건에서 SBT와 PR에 대한 CeO_2 박막의 선택비는 각각 0.25, 0.21이었다.

식각된 CeO_2 박막 표면에서의 화학적 결합 상태를 알아보기 위해서 XPS 분석을 수행하였다. 그림

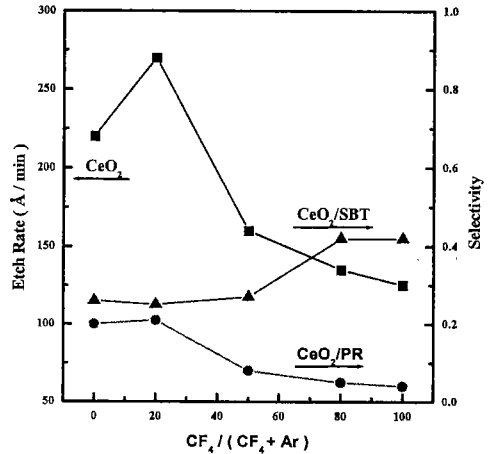


그림 2. $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 CeO_2 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 2. Etch rate of CeO_2 and selectivities of CeO_2 to PR and SBT as a function of $CF_4/(CF_4+Ar)$ gas mixing ratio.

3은 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO_2 박막의 Ce 3d XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 화학적 반응이 없는 Ce 3d 스펙트럼은 각각 902 eV, 884 eV에서 Ce $3d_{3/2}$ 와 Ce $3d_{5/2}$ 두개의 피크로 나타난다[8]. 그러나, 식각된 CeO_2 박막의 스펙트럼은 $Ce^{4+}3d_{3/2}-O$, $Ce^{3+}3d_{3/2}-O$, $Ce^{4+}3d_{5/2}-O$ 및 $Ce^{3+}3d_{5/2}-O$ 의 피크들로 4개의 전자와 3개의 전자가 분리되어 나타나고 있으며, 그림 3에서 보는 바와 같이 네개의 피크가 존재함을 보여 주고 있다[9]. CeO_2 박막의 $Ce^{4+}3d_{3/2}-O$, $Ce^{4+}3d_{5/2}-O$ 피크들은 900 eV와 882 eV에서 나타나고, $Ce^{3+}3d_{3/2}-O$, $Ce^{3+}3d_{5/2}-O$ 피크들은 904 eV와 886 eV에서 나타나고 있다. $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비가 증가함에 따라 Ce-O 피크들의 세기가 증가하고 있으나, $CF_4/(CF_4+Ar) = 0.2$ 인 조건에서의 Ce-O 피크가 Ar 가스만으로 식각 했을 때보다도 낮게 나타났다. 또한, 산소와 불소의 전기음성도가 각각 3.44와 3.98로서 큰 차이가 없는 것으로 보아 Ce-F의 피크는 Ce-O 피크와 중첩되어 나타나는 것으로 판단된다. 이 결과로부터 $CF_4/(CF_4+Ar) = 0.2$ 인 조건에서 Ce-O 피크가 가장 낮은 것으로 보아 CeO_2 박막이 F 라디칼과의 화학적 반응에 도움을 받으며 Ar 이온의 물리적인 스퍼터링에 의해 식각된다고 판단된다.

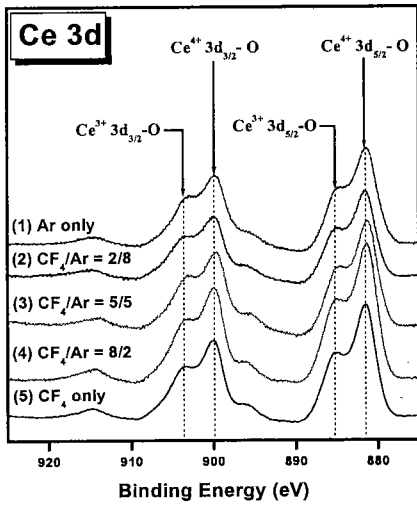


그림 3. CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO₂ 박막 표면에서의 Ce 3d의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 3. Ce 3d XPS narrow scan spectra of CeO₂ thin films etched as a function of CF₄/(CF₄+Ar) gas mixing ratio.

그림 4는 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO₂ 박막 표면의 F 1s XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4에서 보는 바와 같이 Ce-F_x와 C-F_x 피크가 각각 685 eV, 689 eV 결합 에너지에서 나타나고 있다. CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비가 증가함에 따라 Ce-F_x의 피크는 증가하며 C-F_x 피크는 가스 혼합비에 무관하게 변하고 있다. 이것은 Ce-F_x 피크가 Ar 가스 혼합비가 높을수록 Ar 이온 충격에 의해 Ce-F_x 결합이 제거되어 피크의 세기가 낮아지고 있다고 판단된다.

XPS 분석 결과, 식각된 CeO₂ 표면에서 Ce와 F의 화학적 결합이 존재하였고, Ce-F_x의 결합은 Ar 이온 충격에 의해 쉽게 제거되어지는데, CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비가 0.2 이상 증가함에 따라서는 상대적으로 Ar 이온의 수가 적어져 표면에서 제거되지 못한 Ce-F_x 결합이 존재하므로 식각 속도는 감소하고 있다고 판단되어진다.

이러한 XPS 분석 결과를 검증하기 위하여 CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 식각된 CeO₂ 박막 표면을 SIMS 분석을 수행하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이 식각된 CeO₂ 박막 표면에 Ce-F_x의 할로젠 화합물이 존재함을 알 수 있었고

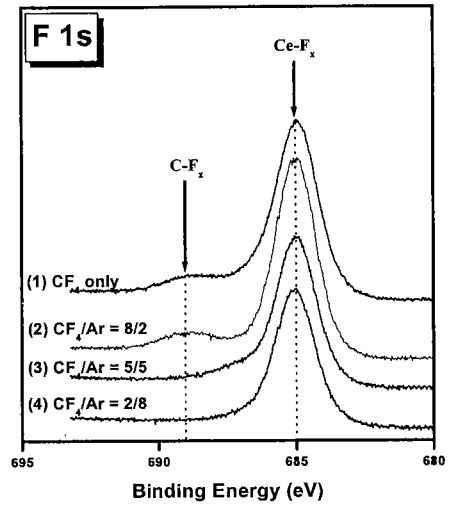


그림 4. CF₄/(CF₄+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 CeO₂ 박막 표면에서의 F 1s의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. F 1s XPS narrow scan spectra of CeO₂ thin films etched as a function of CF₄/(CF₄+Ar) gas mixing ratio.

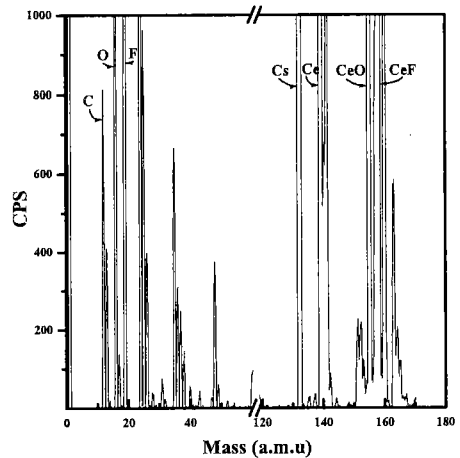


그림 5. CF₄/(CF₄+Ar)=0.2에서 식각된 CeO₂ 박막 표면의 이차이온 질량 분석.

Fig. 5. Mass analysis of CeO₂ surface etched with CF₄/(CF₄+Ar)=0.2 by SIMS.

SIMS 분석 결과, XPS 분석과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

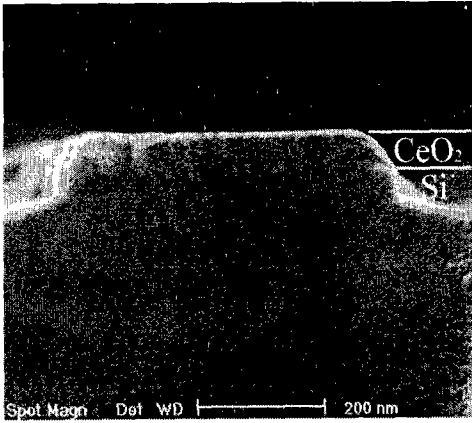


그림 6. $CF_4/(CF_4+Ar)=0.2$ 에서 식각된 CeO_2 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 6. SEM photograph of CeO_2 surface etched with $CF_4/(CF_4+Ar)=0.2$.

그림 6은 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 식각된 CeO_2 박막의 SEM 단면 사진이다. 그림 6에서 보는 바와 같이 $0.5 \mu m$ 라인 패턴을 가지는 CeO_2 의 식각 단면은 약 65° 정도의 기울기를 보였다.

4. 결론

CeO_2 박막을 유도 결합 플라즈마 장비에서 CF_4/Ar 가스 플라즈마를 이용하여 식각하였다. CeO_2 박막의 최대 식각 속도는 rf 전력이 600 W, 직류 바이어스 전압은 -200 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 총 가스유량은 30 sccm, 기판 온도는 $25^\circ C$, 및 $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 $270 \text{ \AA}/min$ 이었으며, 이 때의 SBT와 PR에 대한 CeO_2 박막의 선택비는 각각 0.25, 0.21이었다. XPS와 SIMS 분석 결과, 식각된 CeO_2 박막 표면에 Ce와 F의 화학적 반응으로 $Ce-F_x$ 화합물이 존재하였고 이 화합물은 Ar 이온 충돌에 의해 효과적으로 제거되는 것을 확인하였다. 그러므로, CeO_2 박막은 F 라디칼의 화학적인 식각 도움을 받으며 Ar 이온의 스퍼터링에 의한 물리적 식각이 효과적임을 알 수 있었다. $CF_4/(CF_4+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 식각된 CeO_2 박막의 SEM 단면 사진에서 약 65° 정도의 기울기를 보였다.

[1] S. Sinharoy, H. Buhay, D.R. Lampe, and M.H. Francombe, "Integration of ferroelectric thin films into nonvolatile memories", J. Vac. Sci. Technol. A 10(4), pp.1561, 1992.

[2] 서정우, 이원재, 유병곤, 장의규, 김창일, "Ar/CHF₃ 플라즈마를 이용한 SBT 박막에 대한 식각 메카니즘 연구", 전기전자재료학회 논문지, 13권 1호, pp. 183-187, 1996.

[3] 이남열, 정순원, 김용성, 김진규, 정상현, 김광호, 유병곤, 이원재, 유인규, 양일석, "LiNbO₃/AlN 구조를 이용한 MFIS 커패시터의 제작 및 특성", 2000년도 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, 1권 2호, pp.746, 2000.

[4] E. Tokumitsh, R. I. Nakamura, and H. Ishiwara, "Nonvolatile Memory Operations of Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor (MFIS) FET's Using PLZT/STO/Si(100) Structures", IEEE Electron Device Letters, Vol. 18, No. 4, pp. 160-162, 1997.

[5] 오창석, 김창일, 권광호, "유도 결합 플라즈마 (Cl₂/Ar)를 이용한 CeO_2 박막의 식각 특성 연구", 2000년도 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, 13권 1호, pp. 29-32, 2000.

[6] H. W. Song, C. S. Lee, D. G. Kim, and K. S. No, "Characterization of CeO_2 thin films as insulator of metal ferroelectric insulator semiconductor (MFIS) structures", Thin Solid Films, 368, pp. 61-66, 2000.

[7] D. S. Shin, H. N. Lee, Y. T. Kim, I. H. Choi, and B. H. Kim, "Electrical Properties of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/ CeO_2 /SiO₂/Si Structure for Nondestructive Readout Memory", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, Part 1, pp. 4373-4376, 1998.

[8] J. Chastain, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer, pp. 142-143, 1992.

[9] Z. Wu, D. Huang, X. Yang, J. Wang, F. Qin, J. Zhang, and Z. Yang, "Identification of induced reaction during XPS depth profile measurement of CeO_2 /Si films grown by ion beam epitaxy", Vacuum, Vol. 49, pp. 133-137, 1998.