

論文2001-38SD-9-2

유도 결합 플라즈마를 이용한 Y_2O_3 박막의 식각 특성 연구(A study on Etch Characteristics of Y_2O_3 Thin Films in Inductively Coupled Plasma)

金永燦*, 金昌日**

(Young-Chan Kim and Chang-Il Kim)

요 약

Y_2O_3 박막은 MFISFET형 FRAM의 절연층으로써 응용이 기대되고 있다. 본 논문에서는 ICP에서 Cl_2/Ar 플라즈마를 이용하여 Y_2O_3 박막을 식각하였다. Y_2O_3 박막의 식각율과 $YMnO_3$ 에 대한 Y_2O_3 박막의 선택비를 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스혼합비에 따라 조사하였다. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2일 때 Y_2O_3 박막의 식각 속도는 $302\text{\AA}/\text{min}$ 으로 최대였으며, 그때 $YMnO_3$ 에 대한 Y_2O_3 박막의 선택비는 2.4 이었다. Cl_2 가스의 첨가량에 따라 Y_2O_3 박막의 식각 속도에 어떠한 영향이 있는지 조사하기 위해 OES를 이용하였고, 식각 후 표면 반응을 알아보기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. XPS 분석 결과 Y과 Cl과의 화학 반응이 있음을 확인하였고 그러한 분석결과는 SIMS 분석으로 확인되었다.

Abstract

Y_2O_3 thin films have been proposed as a buffering insulator of metal/ferroelectric/insulator/semiconductor field effect transistor(MFISFET)-type ferroelectric random access memory (FRAM). In this study, Y_2O_3 thin films were etched with inductively coupled plasma(ICP). The etch rates of Y_2O_3 and $YMnO_3$, 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 $302\text{\AA}/\text{min}$, and 2.4 at $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio of 0.2 respectively. Optical emission spectroscopy(OES) was used to understand the effects of gas combination on the etch rate of Y_2O_3 thin film. The surface reaction of the etched Y_2O_3 thin films was investigated by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS analysis confirmed that there was chemical reaction between Y and Cl. This result was confirmed by secondary ion mass spectroscopy(SIMS) analysis.

* 學生會員, 中央大學校 電氣工學科

(Department of Electrical Engineering, Chungang Univ.)

** 正會員, 中央大學校 電子電氣工學部

(School of Electronic & Electrical Engineering, Chungang Univ.)

接受日字:2001年1月18日, 수정완료일:2001年7月24日

I. 서 론

최근 강유전체 메모리(ferroelectric random access memory ; FRAM) 소자를 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 강유전체 메모리는 기존 DRAM (dynamic random access memory)의 공정을 그대로 적용할 수 있고, 비휘발성 동작, 고속, 대용량, 저전력 소모 등의 장점을 가지고 있어 차세대 메모리로서 관

심이 증대되고 있는 상황이다.^{[1][2]} 이러한 강유전체 메모리는 강유전체 재료를 커패시터의 절연막으로 사용한 1T/1C 형 메모리 셀(DRAM과 유사구조)과 일반적인 MOSFET(metal-oxide semiconductor field effect transistor)의 게이트 절연막을 실리콘 산화막으로부터 강유전체 박막으로 치환한 MFISFET (metal-ferroelectric-semiconductor field effect transistor) 형 메모리 셀이 있다. MFISFET는 긴 읽고 쓰기 사이클, 간단한 회로, 고속, 저전력 소모, 또한 1T/1C 형 보다 셀 사이즈를 작게할 수 있는 등의 장점을 가지고 있어 비휘발성 메모리에서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.^[3] 그러한 장점에도 불구하고 MFISFET의 경우 강유전체와 Si 기판 사이의 확산과 원하지 않는 SiO_2 의 형성과 같은 치명적인 문제를 안고 있다. 트랜지스터의 안정된 동작을 어렵게 할 수 있는 이러한 문제들을 해결하기 위해 MFISFET에 유전상수가 높은 Y_2O_3 , CeO_2 등을 절연층(insulator)으로 삽입한 MFISFET가 제안되고 있다.^[4] Y_2O_3 박막은 SiO_2 에 비해 상대적으로 큰 유전상수(14 - 17)를 가지며, 다른 절연물질보다 화학적, 열적으로 매우 안정하다. 그러므로, Y_2O_3 박막은 MFISFET 강유전체 메모리에서 절연·완충층으로써 응용이 기대되고 있다. 현재까지 Y_2O_3 박막의 형성기술 개발을 위한 연구는 활발하게 이루어지고 있다. 이에 반해 Y_2O_3 박막의 식각기술에 대한 연구는 극히 미미한 상황이다. 그러므로 Y_2O_3 박막 식각 기술에 대한 연구개발이 매우 시급한 실정이다.

본 논문에서는 고밀도 플라즈마인 ICP(inductively coupled plasma)를 이용한 Y_2O_3 박막의 건식 식각 기술에 관해 연구하고 식각변수에 따라서 식각공정을 최적화 하고자 한다. 또한 식각시 플라즈마의 상태를 규명하기 위하여 OES(optical emission spectroscopy)를 사용하였고, 식각시 Y_2O_3 박막과 라디칼과의 화학적인 반응을 분석하고 식각 메커니즘을 규명하기 위하여 XPS(X-ray photoelectronic spectroscopy)와 SIMS(secondary ion mass spectroscopy)를 사용하였다.

II. 실험방법

본 실험에서는 8~12 $\Omega \cdot cm$ 의 비저항을 갖는 p형의 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 60초 동안 10% $HF:H_2O$ 용액으로 세척하였다. Y_2O_3 박막은 80% Ar과 20% O_2 가스 분위기에서 4인치 Y_2O_3 싱글

타겟을 이용해 전자빔 증착법(electron-beam evaporation)에 의해 실리콘 웨이퍼 위에 증착되었다. 증착 조건은 각각 전력이 80 W, 압력이 5 mTorr, 온도가 25°C, 증착 시간이 1시간이었으며, 증착율은 30Å/min 이었다. 증착된 Y_2O_3 박막의 두께는 약 1000 Å 이었으며, 증착 후 800°C의 O_2 분위기에서 30분 간 열처리를 하였다.

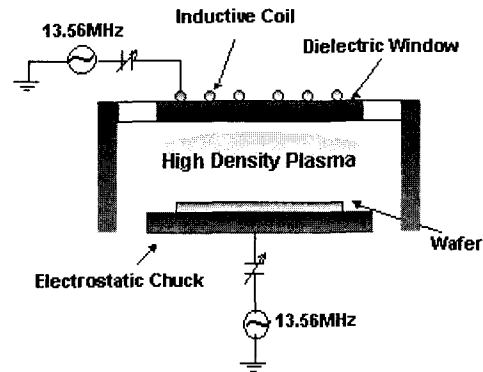


그림 1. ICP 식각 시스템의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of ICP etching system.

Y_2O_3 박막은 ICP 식각 장비를 이용하여 Cl_2/Ar 가스 혼합비를 변화시키면서 식각되었다. 그림 1은 실험에 사용된 ICP장비의 개략도를 나타낸 것이다. 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 식각 속도와 $YMnO_3$ 에 대한 Y_2O_3 박막의 식각 선택비를 조사하였다. 식각 조건은 각각 rf 전력이 600W, dc 바이어스 전압이 -200V, 반응로 압력이 15mTorr, 기판 온도가 25°C 이었다. Cl_2 가스의 첨가량에 따른 플라즈마특성을 연구하기 위해 Cl 라디칼의 변화량을 OES를 사용하여 분석하였다. Y_2O_3 박막을 플라즈마 식각 후 시료의 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 ESCALAB 220-IXL XPS로 수행하였다. 에너지 원으로는 250 와트(watts)의 Al $K\alpha$ (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.

III. 결과 및 고찰

그림 2는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비 변화에 따른 Y_2O_3 박막과 $YMnO_3$ 박막의 식각 속도와 $YMnO_3$ 박막에 대한 Y_2O_3 박막의 선택비를 보여주고 있다. 이 때 식각 공정 조건은 각각 rf 전력이 600 W, dc 바이어스 전압이 -200 V, 반응로 압력이 15 mTor, 기판 온도는 25°C 이었다.

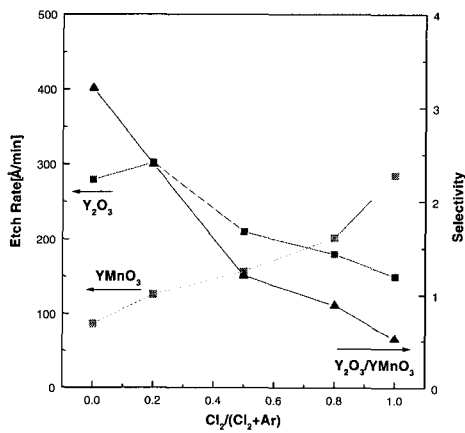


그림 2. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스혼합비에 따른 Y_2O_3 와 $YMnO_3$ 의 식각율과 $YMnO_3$ 에 대한 Y_2O_3 의 식각 선택비

Fig. 2. 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 2에서 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 식각 속도는 감소하였다. 따라서 Y_2O_3 박막은 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 강하게 작용함과 동시에 Cl 라디칼의 화학적 반응에 의하여 식각된다고 판단된다. $Cl_2/(Cl_2+Ar)=0.2$ 인 경우에 Y_2O_3 박막의 식각 속도는 302 Å/min이고, 같은 조건에서 Y_2O_3 박막에 대한 $YMnO_3$ 의 식각 선택비는 2.4 이었다.

Cl_2 가스의 첨가량에 따른 Y_2O_3 박막의 식각 속도에 대한 영향을 알아보기 위하여 OES를 이용하였고, 그림 3에서 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 상대적인 방출 분광 세기가 나타나 있다. 그림 3에서 보는 바와같이 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스혼합비가 0.2까지 증가함에 따라 Ar 원자가 감소하는 데 반해 Cl 라디칼과 Cl_2 분자는 증가

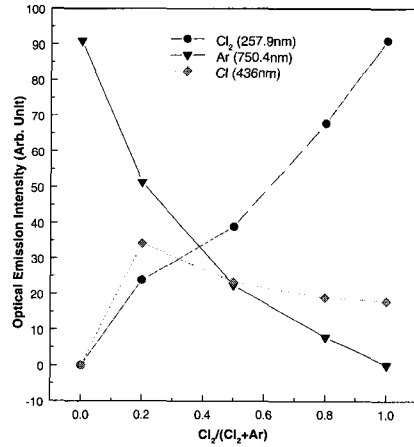


그림 3. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스혼합비에 따른 상대적인 분광 세기

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

한다. 또 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비가 0.2 이상으로 증가함에 따라 Cl_2 분자는 증가하는 데 반해 Cl 라디칼과 Ar 이온은 감소한다. 이와 같은 결과는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스혼합비가 0.2 인 지점에서는 Ar 원자와 Cl_2 분자의 충돌로 인해 Cl 라디칼이 증가하기 때문이고, $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스혼합비가 0.2 이상일때는 Ar 원자가 감소함으로 인해 Cl 라디칼이 점차적으로 감소하기 때문임을 보여준다.

표 1. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 Y_2O_3 박막표면에서의 상대적 원소비

Table 1. Relative atomic percentage of Y_2O_3 surface etched with $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

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 1은 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따른 식각된 Y_2O_3 박막표면에서의 상대적인 원소비를 보여준다. 표 1에서 보는 바와 같이 Ar만으로 식각된 Y_2O_3 에서의 Y의 상대적인 원소비가 Cl_2 만으로 식각된 Y_2O_3 에서의 Y의 상대적인 원소비보다 낮고, 또한 $Cl_2/(Cl_2+Ar)=0.2$ 에서 식각된 Y_2O_3 에서의 Y의 상대적인 원소비보다 낮다. 이것은 Y_2O_3 박막의 Y-O 결합이 Ar 이온에 의해 깨어지고 깨어진 Y과 Cl의 화학적 결합에 의해 YCl_3 (또는 YCl) 형성함을 보여주는 것이다. 그러나 YCl_3 의 증기압이 매우 낮으므로 YCl_3 를 제거하기 위해서는 Ar 이온에 의한 충돌이 필수적이다.

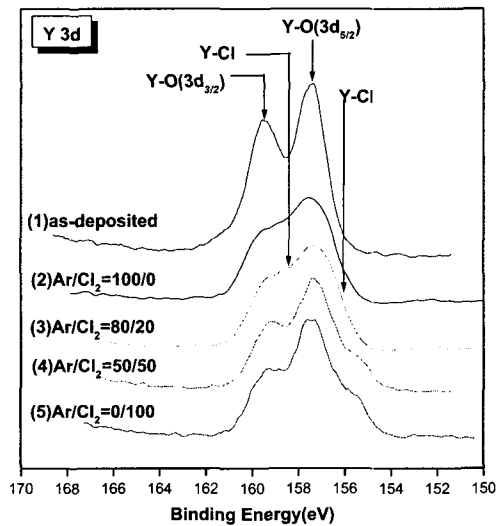


그림 4. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 Y_2O_3 박막 표면의 Y 3d XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. Y 3d XPS narrow scan spectra of Y_2O_3 surface etched with $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

Y과 Cl사이의 화학적 결합을 좀 더 정확하게 조사하기 위하여 XPS narrow scan이 수행되었다. 그림 4는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 Y_2O_3 박막 표면의 Y 3d XPS narrow scan을 보여준다. 그림 4의 Y 3d XPS narrow scan 스펙트럼은 Y-O와 Y-Cl로 분해될 수 있고, 결합 에너지가 각각 157.3 eV와 159.6 eV인 곳에서 Y-O($3d_{5/2}$)와 Y-O($3d_{3/2}$)의 결합이 관찰되었다. 또한 결합 에너지가 각각 156 eV와 158.3 eV인 곳에서 Y-Cl($3d_{5/2}$)와 Y-Cl($3d_{3/2}$)의 결합이 관찰되었다. 그림 4에서 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. 이러한 결과는 Y-Cl 결합이 Ar 가스량이 증가함에 따라 Ar 충돌에 의해 효과적으로 제거될 수 있다는 것을 보여준다. 스펙트럼 (4)-(5)에서는 피크의 폭이 154.2 eV와 161.5 eV 근방에서 넓어졌음을 알 수 있다.^[5]

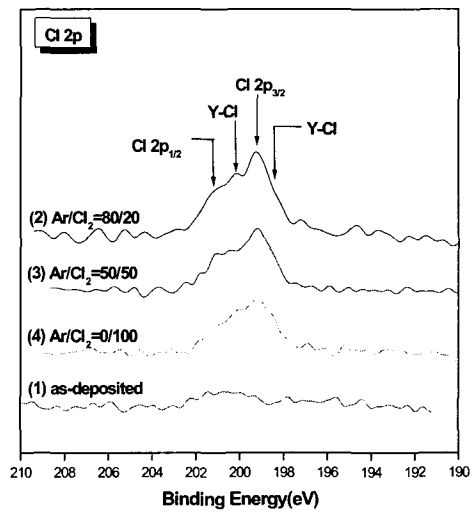


그림 5. $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 Y_2O_3 박막표면의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5. Cl 2p XPS narrow scan spectra of Y_2O_3 surface etched with $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio.

그림 5는 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 Y_2O_3 박막 표면의 Cl 2p XPS narrow scan을 보여준다. 그림 5의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼에서는 결합 에너지가 각각 199.3 eV와 201.2 eV인 곳에서 $Cl_{2p1/2}$ 와 $Cl_{2p3/2}$ 의 피크가 관찰되었고, 결합 에너지가 198.2 eV와 200eV인 곳에서는 Y-Cl($3d_{5/2}$)와 Y-Cl($3d_{3/2}$)의 결합이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 Y와 Cl 라티칼이 화학적으로 반응하고 있음을 의미한다. Cl 라티칼에 의한 화학적인 식각이 있었음을 확인할 수 있었다. 이러한 XPS 분석 결과를 확인하기 위하여 SIMS 분석이 수행되었다.

그림 6는 0.2의 $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 가스 혼합비에서 식각된 Y_2O_3 박막 표면에 대한 SIMS 질량 분석 결과이다. 그림 6에서는 YCl 과 YCl_3 가 각각 126.03 a.m.u, 192.3

amu에서 검출되었다. 이러한 결과는 위에서 언급한 XPS 분석결과와 마찬가지로 Y-Cl의 결합이 존재함을 증명해 준다.

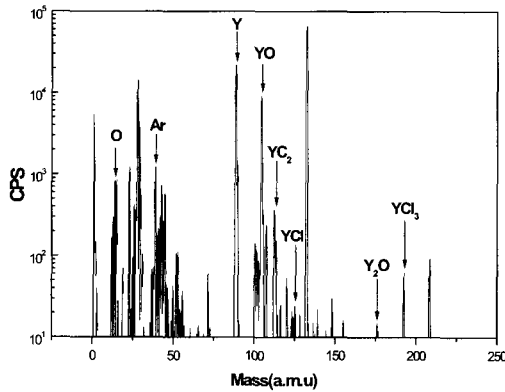


그림 6. $Cl_2/(Cl_2+Ar) = 0.2$ 에서 식각된 Y_2O_3 박막 표면의 SIMS에 의한 질량 분석.

Fig. 6. Mass analysis of Y_2O_3 surface etched with $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ gas mixing ratio of 0.2.

IV. 결 론

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 $302 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었

고, 이때 Y_2O_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 분석 결과와 일치하는 것이다.

참 고 문 헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories", Science, Vol. 246, pp. 1400~1405, 1989.
- [2] R. E. Jones, "Integration of ferroelectric nonvolatile memories", Solid Stat Tech. pp. 201~210, 1997.
- [3] D. Ito, T. Yoshimura, N. Fujimure, and T. Ito, "Improvement of Y_2O_3/Si interface for FeRAM application" Applied Surface Science. Vol. 159~160, pp 138~142, 2000.
- [4] H. N. Lee, M. H. Lim, Y. T. Kim, T. S. Kalkur and S. H. 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. Vol. 37, Part 1, No. 3B, pp 1107~1109, 1998.
- [5] J. Chastain, "Hand Book of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer. p 72, 1992.

저 자 소 개



金 永 燦(學生會員)
 1975년 1월 20일생. 1999년 2월 :
 중앙대학교 전기공학과(공학사).
 2001년 2월 : 중앙대학교 대학원
 전기공학과(공학석사). <주관심분
 야> Electrode material etching,

TFT-LCD, PDP>

金 昌 日(正會員) 第37卷 SD編 第4號 參照.