Journal of the Microelectronics & Packaging Society
Vol. 9, No. 2, p. 27-31. 2002

유도결합 $Cl_2/CF_4/Ar$ 플라즈마를 이용한 CeO_2 박막 식각후 표면반응

이병기 · 김남훈 · 장윤성 · 김경섭* · 김창일 · 장의구
중앙대학교 전자전기공학부, *여주대학 전자학과

Surface Reactions after the Etching of CeO_2 Thin Films using Inductively Coupled $Cl_2/CF_4/Ar$ Plasmas

Byeong-Ki Lee, Nam-Hoon Kim, Yun-Seong Chang, Kyoung-Seob Kim*, Chang-Il Kim and Eui-Goo Chang

School of Electrical and Electronic Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
*Department of Electronics Engineering, Yeojoo Institute of Technology, Yeojoo 469-705, Korea

초 록: 본 연구에서는 ICP 식각장비에서 700 W의 RF 전력과 −200 volt의 dc 바이어스 전압 및 15 mTorr의 반응로 압력에서 Ar/CF_4 혼합가스에 Cl_2 가스를 첨가하면서 CeO_2 박막을 식각하였다. 최대식각속도는 10%의 Cl_2 가스를 첨가하였을 시에 250 Å/min 이었고, 이 조건에서 SBT에 대한 식각 선택비는 0.4이었다. XPS를 이용하여 식각된 CeO_2 박막의 표면반응을 검토하였다. Ce 피크는 대부분 CeO_2 또는 Ce_2O_3 형태로 Ce-O 결합상태임을 관찰할 수 있었다. 대부분의 Cl 피크는 $CeCl_x$ 또는 $Ce_xO_yCl_z$ 형태로 Ce 원자와 결합하고 있었다.

Abstract: In this study, CeO_2 thin films were etched with an addition of Cl_2 gas to Ar/CF_4 gas mixing in an inductively coupled plasma (ICP) etcher by the etching parameter such as RF power of 700 W, chamber pressure of 15 mTorr and dc bias voltage of −200 volts. The etch rate of CeO_2 films was 250 Å /min with an addition of 10% Cl_2 gas to Ar/CF_4 gas mixture and the selectivity to SBT film was 0.4 at that condition. The surface reactions of the etched CeO_2 thin films were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was analyzed that Ce peaks were mainly observed in Ce-O bonds formed CeO_2 or Ce_2O_3 compounds. Cl peaks were detected by the peaks of Cl $2p_{3/2}$ and Cl $2p_{1/2}$. Almost all of Cl atoms were combined with Ce atoms like $CeCl_x$ or $Ce_xO_yCl_z$ compounds.

Keywords: CeO_2, Plasma Etching, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

1. 서 론

최근 휴대형 전자기기들은 소형화와 고성능화로 나아가는 추세이므로, 이러한 전자기기에 사용될 IC의 내장 메모리 또한 집적화 및 고속화, 저전력화가 이루어져야 한다. 현재 이러한 내장 메모리로써 강유전체 메모리(FRAM: ferroelectric random access memory)가 주목을 받고 있다.[1] 특히, 게이트 절연막으로 강유전체를 이용한 NDRO(non-destructive)-FRAM은 분극반전에 의한 피로현상이 없고, 별도의 커패시터가 필요없는 간단한 구조(1T)이므로 집적도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 radiation hardness가 우수하여 소자의 신뢰도를 향상시킬 수 있다.[2] 이러한 NDRO-FRAM을 구현하기 위한 구조로 금속-강유전체-반도체 전계효과 트랜지스터(MFS-FET)가 개발 진행중에 있지만, MFS-FET 구조에서는 실리콘 위에 강유전체 박막을 직접 증착시키는 것이 매우 어렵고, 실리콘과 강유전체 박막의 계면에서 계면 준위의 밀도가 높다는 문제점이 보고되었다.[3] 따라서, 이를 해결하기 위해서 강유전체 박막과 실리콘 사이에 완충층을 삽입하는 MFIS-FET (metal ferroelectric insulator semiconductor FET) 구조에 새롭게 관심이

증폭되고 있다. 강유전체/실리콘 기판사이 계면특성을 개선시키는 완충층의 조건으로는 실리콘과의 격자 상수가 비슷하여야 하며, 누설전류가 낮아야 하고, 유전 상수가 높아야 한다. 이러한 조건을 충족시키는 완충층으로는 CeO_2, Y_2O_3 및 MgO 등이 보고되고 있다.[4] 특히, 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 있고 고온에서 안정적이다.[5] 따라서, CeO_2 박막이 MFIS 구조를 가지는 FRAM 소자에 적용을 위한 완충층으로 가장 적합하다고 판단된다. 현재 CeO_2 박막의 형성에 관한 연구는 비교적 활발히 진행되어져 실용화하는 단계에 이르렀으나, FRAM 소자를 집적화시키기 위해 필수적인 CeO_2 박막의 식각과 관련한 기술의 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 본 논문에서는 CeO_2 박막을 고밀도 유도결합 플라즈마(ICP: inductively coupled plasma) 식각장비에서 $Ar/CF_4/Cl_2$ 가스를 이용하여 식각한 후, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 표면분석을 활용하여 CeO_2 박막의 식각 반응 기구를 검토해 보고자 한다.

2. 실험방법

본 논문에 사용된 기판은 보론이 도핑된 0.85~1.15 Ω-cm의 비저항을 갖는 (100) 방향의 p형 실리콘 웨이퍼이고, 세척 및 자연 산화막 제거를 위하여 RF 스퍼터링 증착전에 1:10의 $HF:H_2O$ 용액에서 화학적으로 식각하였다. CeO_2 박막은 산소 분위기에서 Ce target(순도=99.99%)을 사용하여 RF 스퍼터링 방법으로 실리콘 기판 위에 증착시켰다. RF 스퍼터링 시스템은 4인치의 마그네트론 스퍼터링 소스를 장착하였으며, 스퍼터링 소스와 기판사이의 거리는 약 6 cm이다. RF 전력과 반응로 압력은 각각 100 W와 5 mTorr로 고정시켰다. 기판은 접지 하였으며 기판 온도는 가스 전도 가열(gas conduction heating) 방식을 사용하여 실온(27°C)으로 고정시켰다. 산소 분압비는 O_2(20)/Ar(80)로 고정시켰다. CeO_2 박막 증착 후에 전기적인 특성을 개선하기 위하여 산소 분위기에서 30분 동안 800°C에서 열처리를 수행하였다. CeO_2 박막의 증착 속도는 약 11 Å/min이었으며, 증착된 CeO_2 박막의 두께는 약 1000 Å이었다. CeO_2 박막의 두께는 RBS를 이용하여 측정하였다. 이와 같이 준비된 CeO_2 박막의 플라즈마 식각은 유도결합 플라즈마(ICP) 장비를 이용하여 수행되었다. 식각 가스는 80% Ar/20%CF_4 가스 조건에 혼합조건 0%에서 30%까지 Cl_2를 변화하면서 식각하였다. 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 VG Microtech사의 XPS (ESCA 200)를 이용하여, 식각 후 CeO_2 박막 표면의 화학결합 상태를 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 W의 Al Kα(1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

3. 실험결과 및 검토

CeO_2 박막은 ICP 식각장비에서 RF 전력을 700 W, DC 바이어스 전압은 -200V, 반응로 압력은 15 mTorr, 총 가스 유량은 30 sccm, 기판 온도는 30°C로 고정하고, Ar/(Ar+CF_4) 가스 혼합비 0.8에 0%에서 30%까지 Cl_2 가스를 첨가하여 식각하였다. Fig. 1은 Ar/(Ar+CF_4)가 0.8인 가스 혼합비에 Cl_2 가스를 첨가함에 따라 CeO_2 박막의 식각속도와 MFIS 구조에서 CeO_2 박막의 상부 강유전체 물질로 유력한 $SrBi_2$-Ta_2O_9 (SBT) 및 전극 물질로 사용되어지는 백금(platinum)에 대한 식각 선택비를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 CeO_2 박막의 식각속도는 Cl_2 가스가 10% 첨가되었을 때까지는 상승하다가, Cl_2 가스 첨가량이 10%를 초과하게 되면 식각속도의 감소가 나타난다. CeO_2 박막의 최고 식각속도는 Cl_2가스가 10% 첨가된 조건에서 250 Å/min이고, CeO_2의 최고 식각속도를 얻는 조건에서 SBT에 대한 식각 선택비는 0.4이다. 전체적으로 식각 선택비가 0.5 이하로 매우 낮음을 확인할 수 있다. 이러한 식각 선택비는 MFIS-FET 구조의 FRAM 식각공정 적용에 어려움이 있을 것으로 판단

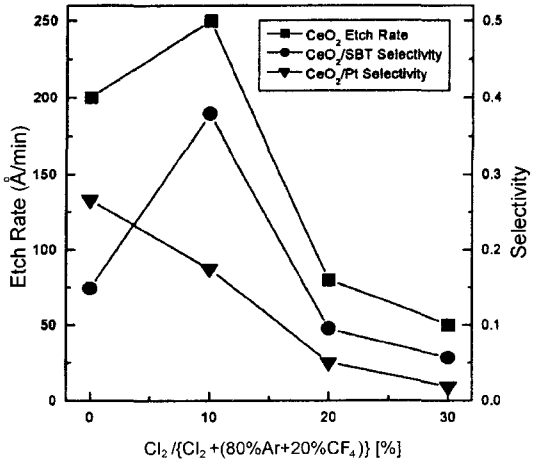

Fig. 1. The etch rate of CeO_2 film and selectivities to SBT, Pt thin films as adding Cl_2 gas to Ar/CF_4 gas mixture.

된다. 따라서, 식각 선택비의 향상이 요구되어지며 이를 위해서는 식각시 화학적인 반응을 향상시켜야 할 것이다.

Fig. 1과 같은 식각속도 변화의 원인을 검토해 보기 위해서 XPS wide scan을 수행하여 식각된 CeO_2 박막의 표면에 존재하는 원소들의 변화를 알아보았다.[6] Fig. 2는 (a) CeO_2 박막의 증착직후, (b) 80% Ar/20%CF_4 가스로의 식각후, (c) Ar/CF_4 혼합가스에 10%Cl_2 가스를 첨가하여 식각한 후의 CeO_2 박막 표면의 XPS wide scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 시료에서 검출되는 O 원소는 시료 표면에 존재하는 F 혹은 Cl과 원소 등과의 결합은 극히 어렵다. 이는 F 혹은 Cl 원소의 electronegativity가 커서 O와 반응 화합물을 형성하기 어렵기 때문이다. Fig. 2(c)에서 Cl 원소가 미량만이 검출되는 것은 Ce와 Cl의 표면반응이 극히 어렵거나, 식각 반응 화합물 $CeCl_3$가 비교적 증기압이 높아 시료의 표면에서 쉽게 이탈된 결과로 해석할 수 있다. 한편 F 원소의 경우 Ce-F 결합이 반응성은 좋지만, 식각 반응 화합물인 CeF_3 혹은 CeF_4가 증기압이 대단히 낮기 때문에 표면에서 쉽게 이탈하지 못하여 XPS 표면 분석결과 상당량의 원소가 검출된 것으로 예상된다.[7]

Cl_2 가스 첨가에 따른 식각된 CeO_2 박막의 시료 표면에서 검출되는 원소들의 intensity 변화 원인을 조사하기 위하여 각 원소의 XPS narrow scan 스펙트럼 분석을 수행하였다. Fig. 3은 Ar/CF_4 가스 베이스에 Cl_2 가스 첨가에 따른 식각된 CeO_2 박막의 표면에서 검출되는 Ce 3d 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 CeO_2 박막 증착직후에 실시한 XPS

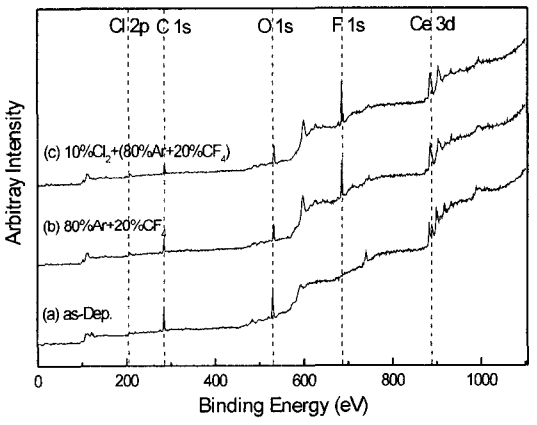

Fig. 2. XPS wide scan spectra for CeO_2 surface: (a) as-Dep, (b) etched with 80%Ar/20%CF_4 gases and (c) etched with an addition of 10%Cl_2 gas.

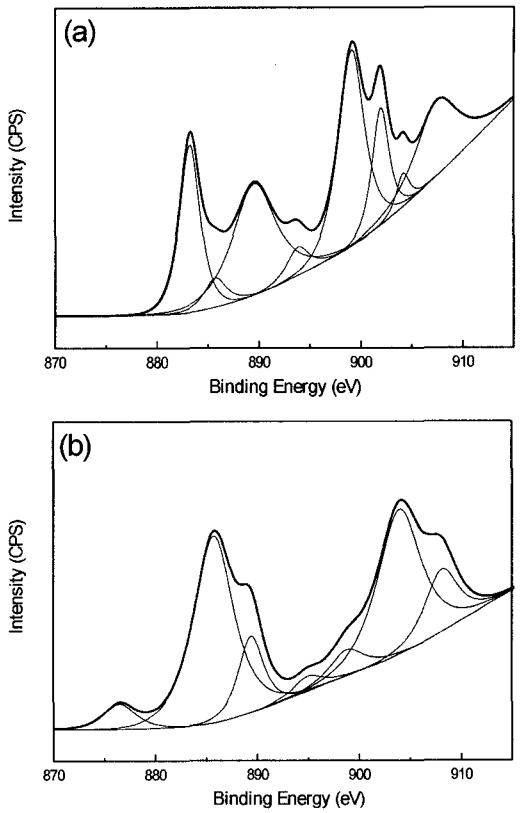

Fig. 3. The change of XPS narrow scan spectra for Ce 3d peaks on CeO_2 surface: (a) as-Dep, and (b) etched with an addition of 10%Cl_2 gas to 80%Ar/20%CF_4 gas mixture.

스펙트럼이고, (b)는 80%Ar/20%CF_4 가스에 10%Cl_2 가스를 첨가하여 식각한 후의 CeO_2 박막 표면에서의 XPS 스펙트럼이다. Fig. 3(a)에서 $Ce_3d_{5/2}$-O 결합이 883.2 eV, 889.5 eV 및 899.0 eV에서 검출되었고, Ce $3d_{3/2}$-O 결합은 901.9 eV와 907.5 eV에서 검출되었다. 하지만, Ar/CF_4 혼합 가스에 Cl_2 가스를 첨가하여 식각한 이후의 XPS 분석 결과인 Fig. 3(b)에서는 899.0 eV 근처의 피크가 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는 CeO_2 박막 표면에서 산소량의 감소와 관련이 있는데, F와 Cl 원소의 일부가 Ce와 결합되어 있을 것으로 예상되지만 그 원소량이 극히 적어 뚜렷한 흔적을 발견할 수 없는 것으로 여겨진다. 한편 883 eV, 901.9 eV에서 검출되었던 피크들은 각각 885.7 eV, 903.9 eV로 이동하였음을 확인할 수 있는데, 이는 O보다 electronegative한 원소들과의 결합이 있었음을 의미한다. 이러한 결합들을 형성할 것으로 예상되어지는 원소들은 F 및 Cl이다. 따라서, 미량의

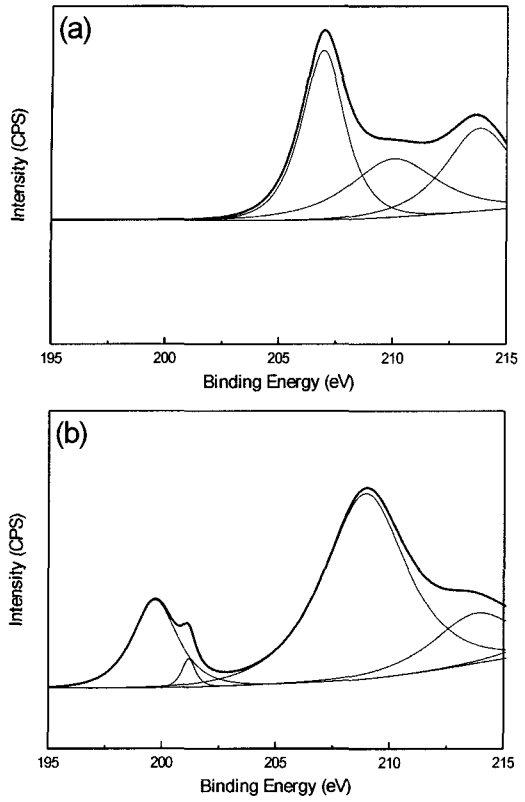

Fig. 4. The change of XPS narrow scan spectra for Cl 2p peaks on CeO_2 surface: (a) as-Dep, and (b) etched with an addition of 10%Cl_2 gas to 80%Ar/20%CF_4 gas mixture.

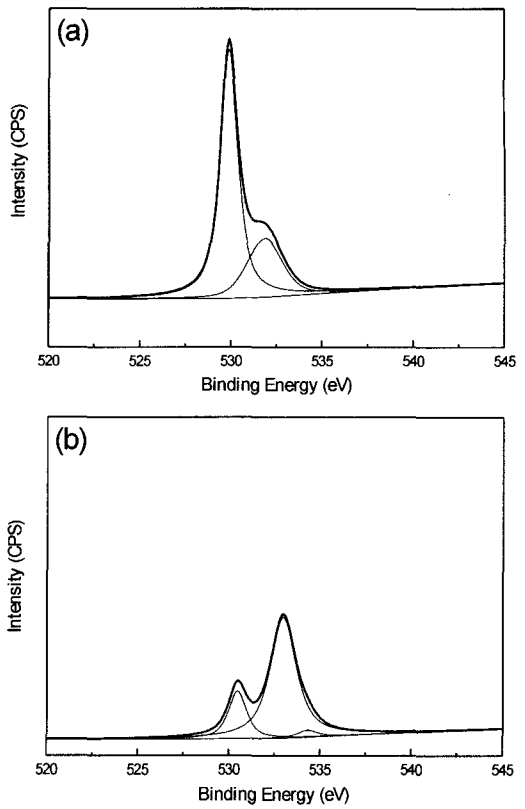

Fig. 5. The change of XPS narrow scan spectra for O 1s peaks on CeO_2 surface: (a) as-Dep, and (b) etched with an addition of 10%Cl_2 gas to 80%Ar/20%CF_4 gas mixture.

$CeCl_x$ 및 CeF_y 등의 결합이 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 박막증착 직후 및 Ar/CF_4 가스에 Cl_2가스를 첨가하여 식각한 후의 CeO_2 박막의 표면에서 검출된 Cl 2p narrow scan 스펙트럼의 변화이다. Fig. 4(b)에서와 같이 199.6 eV와 201.1 eV에서 피크가 검출됨을 확인할 수 있다. 이는 각각 $CeCl_x$ 화합물에 의한 Cl-Ce 결합에서 검출되는 Cl $2p_{3/2}$와 Cl $2p_{1/2}$ 피크로 판단된다. 이것은 대부분의 Cl은 Ce와 결합되어 있음을 보여주는 것이다. 한편 XPS에서 검출되는 Cl $2p_{3/2}$와 Cl $2p_{1/2}$ 피크의 세기 비는 2:1이다.

Fig. 5는 박막증착 직후 및 Ar/CF_4 가스에 Cl_2가스를 10% 첨가하여 식각한 후의 CeO_2 박막 표면에서 검출된 O 1s narrow scan 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 산소는 531.8 eV에서 전형적인 피크가 검출되었다. 한편 529.8 eV에서도 피크가 검출됨을 확인할 수 있는데, 이는 전형적인 O-metal 결합에 의한 피크이다. 따라서, 대부분의 산소는 금속 즉 Ce와 결합되어 있음을 알 수 있다. Fig. 5(b)에서는 534.3 eV에서 적은 피크가 존재함이 deconvolution 결과 확인되었다. 또, 529.8 eV 및 531.8 eV에서 검출되었던 피크들은 각각 530.5 eV 및 532.9 eV로 이동하였음을 확인할 수 있다. 이는 산소보다 더욱 electronegative한 원소와의 결합을 의미한다. 이러한 결합을 형성할 것으로 예상되는 원소는 Cl 및 F이다, 따라서, 미량의 $Ce_xO_yCl_z$ 및 $Ce_xO_yF_z$ 등의 결합이 존재하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MFIS-FET 구조의 FRAM 구현을 위한 완충층으로서의 CeO_2 박막의 식각에 있어서, Ar/CF_4 혼합가스에 Cl_2 가스를 첨가함에 따른 식각 특성 및 표면 반응을 조사하였다. Cl_2 가스를 첨가함

에 따른 식각 특성을 추출한 결과 Cl_2 가스가 10%까지 증가할 때 250 Å/min에 도달한 후 점점 감소함을 알 수 있었다. 또, XPS 분석결과 Ce의 경우에는 대부분 CeO_2 혹은 Ce_2O_3 화합물의 Ce-O 결합에 의한 피크가 검출되었으며, 일부는 F 및 Cl 원소와 결합되어 있는 것으로 예상되나 F 및 Cl의 원소량이 매우 적어 뚜렷한 흔적을 발견할 수는 없었다. Cl의 경우에는 199.6 eV와 201.1 eV에서 피크가 검출되었으며, 이는 $CeCl_x$ 화합물에 의한 Cl-Ce 결합에서 검출되는 피크로 판단된다. 즉, 대부분의 Cl은 Ce와 결합되어 있음을 확인시켜 주는 것이다.

참고문헌

1. 황광명, 이창우, 김성일, 김용태, 권영석, 심선일, "$SrBi_2Ta_2O_9$ 박막에 있어서 Ar/Cl_2 가스의 비율 및 RF/DC Power Density의 변화에 따른 수직 식각의 특성연구", 마이크로전자 및 패키징학회지, 제8권, 제3호, 49(2001).
2. 유인경, "FRAM 개발 동향 및 신개념 FRAM", 전자공학회지, 제25권, 제7호, 669(1998).
3. 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) Structure", Thin Solid Films, 368, 61(2000).
4. W. J. Lee, C. H. Shin, C. R. Cho, J. S. Lyu, B. W. Kim, B. G. Yu and K. I. Cho, "Electrical Properties of $SrBi_2Ta_2O_9$/Insulator/Si Structures with Various Insulators", Jpn. J. Appl. Phys., 38(1), 2039 (1999).
5. T. Yamada, N. Wakiya, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Effect of Electric Property of Epitaxial CeO_2/Yttria-Stabilized Ziroconia Buffer Layer in Metal/Ferroelectric/Insulator/Semiconductor Structure", Jpn. J. Appl. Phys., 40(1), 281(2001).
6. 김상훈, 주섭열, 안진호, "Pt 박막의 SF_6/Ar과 플라즈마 가스와의 표면반응에 관한 연구", 마이크로전자 및 패키징학회지, 제8권, 제3호, 63(2001).
7. David R. Lide, CRC HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 76th ED., CRC PRESS, Boca Ranton (1996).