

논문 15-5-2

## Ar/CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 의한 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 특성 연구

### A Study on Etch Characteristics of CeO<sub>2</sub> Thin Film in An Ar/CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> Plasma

장윤성, 김동표, 김창일, 장의구

(Yun-Seong Chang, Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim, and Eui-Goo Chang)

#### Abstract

In this work, the etching of CeO<sub>2</sub> thin films has been performed in an inductively coupled Ar/CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> plasma. The highest etch rate of the CeO<sub>2</sub> thin film was 250 Å/min and the selectivity of CeO<sub>2</sub> to SBT was 0.4 at a 10 % additive Cl<sub>2</sub> into Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>) gas mixing ratio of 0.8. From result of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, there are Ce Cl and Ce F bonding by chemical reaction between Cl, F and Ce. During the etching of CeO<sub>2</sub> thin films in Ar/CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> plasma, Ce-Cl and Ce-F bond is formed, and these products can be removed by the physical bombardment of Ar ions. The 10 % additive Cl<sub>2</sub> into the Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>) gas mixing ratio of 0.8 could enhance the reaction between Cl, F and Ce.

**Key Words** : MFIS, CeO<sub>2</sub>, Etching, Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar, FRAM

#### 1. 서론

금속/강유전체/반도체 전계 효과 트랜지스터(MFISFET : metal/ferroelectric/semiconductor field effect transistor) 구조를 가지는 FRAM이 활발히 연구되어 왔다.[1] 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[2]. 이러한 문제를 해결하기 위해서 강유전체 박막과 실리콘 사이에 절연층을 완충층으로 사용하는 금속/강유전체/절연체/반도체 구조의 전계 효과 트랜지스터(MFISFET: metal/ferroelectric/insulator/semiconductor field

effect transistor)가 제안되어 많은 연구가 진행되고 있다[3]. 강유전체/실리콘 기판사이 계면특성을 개선시키는데 완충층으로는 CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 MgO 등이 보고되고 있다[4]. 이러한 완충층의 조건으로는 실리콘과의 격자 상수가 비슷하여야 하며, 누설전류가 낮아야 하고, 유전 상수가 높아야 한다. CeO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 박막이 MFIS 구조를 가지는 FRAM 소자에 적용을 위한 완충층으로 가장 적합하다고 판단된다. 본 논문에서는 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 특성을 규명하기 위해서 Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>) 가스 혼합비가 0.8인 조건에 10%의 Cl<sub>2</sub>를 첨가하여 식각하였다. Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar 플라즈마를 진단하기 위해서 optical emission spectroscopy (OES)를 이용하였다. 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막의 화학적 결합상태를 분석하기 위해서 x ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하였다.

중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221)  
Fax : 02-812-9651

E-mail : cikim@cau.ac.kr

2001년 11월 26일 접수, 2002년 1월 2일 1차 심사 완료,  
2002년 2월 18일 최종 심사 완료

## 2. 실험

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<sub>2</sub>O 용액에서 화학적으로 식각하였다. CeO<sub>2</sub> 박막은 산소 분위기에서 Ce target(순도 99.99%)을 사용하여 RF 스퍼터링 방법으로 실리콘 기판 위에 증착시켰다. RF 스퍼터링 시스템은 4인치 마그네트론 스퍼터링 소스를 장착하였으며, 스퍼터링 소스와 기판사이의 거리는 약 6 cm이다. RF 전력과 반응로 압력은 각각 100 W와 5 mTorr로 고정시켰다. 기판은 접지하였으며 기판 온도는 가스 전도 가열 (gas conduction heating) 방식을 사용하여 실온(27 °C)으로 고정시켰다. 산소 분압비는 O<sub>2</sub>(20)/Ar(80)로 고정시켰다. CeO<sub>2</sub> 박막 증착 후에 전기적인 특성을 개선하기 위하여 산소 분위기에서 30분 동안 800 °C에서 열처리를 수행하였다. CeO<sub>2</sub> 박막의 증착 속도는 약 11 Å/min이었으며, 증착된 CeO<sub>2</sub> 박막의 두께는 약 1000 Å이었다. CeO<sub>2</sub> 박막의 두께는 RBS (Rutherford backscattering spectrometry)를 이용하여 측정하였다. 이와 같이 준비된 CeO<sub>2</sub> 박막의 플라즈마 식각은 유도 결합 플라즈마 (ICP)장비를 이용하여 수행되었다. 식각 가스는 Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>) 가스 혼합비가 0.8인 조건에 0%에서 30%까지 Cl<sub>2</sub>를 변화하면서 식각하였다. 식각 후, 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 NANOTEK사의 NTS U101 OES (optical emission spectroscopy) 장비를 이용하여 플라즈마를 진단하였다. VG Microtech사의 XPS (ESCA 200)를 이용하여 식각후 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 화학결합 상태를 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al Kα(1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

CeO<sub>2</sub> 박막은 RF 전력을 700 W, 식각 바이어스 전압은 200 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 총 가스 유량은 30 sccm, 기판 온도는 30 °C에서 Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>) 가스 혼합비 0.8에 0%에서 30%까지 Cl<sub>2</sub>를 첨가하여 식각하였다. 식각 속도에 대한 Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 Cl<sub>2</sub> 첨가 효과 알아보기 위해서 OES를 사용하여 Cl 라디칼, F 라디칼과 Ar 이온의 상대적인 밀도를 측정하였다.

그림 1은 Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 Cl<sub>2</sub> 첨가에 따른 Cl(436nm), F (703.7 nm)와 Ar (750.4 nm)의 방출 세기의 변화를 보여주고 있다. Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 Cl<sub>2</sub> 첨가가 0%에서 10%까지 증가함에 따라 Cl 라디칼의 방출 세기는 급격히 증가하여 최고점에 도달하고, 반면에 F 라디칼과 Ar 이온의 세기는 급격히 줄어든다. 이 결과는 Cl<sub>2</sub> 분자의 해리가 증가하여 Cl 라디칼의 방출 세기가 증가하고 있다고 판단된다. 그러나, Cl<sub>2</sub> 첨가가 10 %를 초과하면 Cl 라디칼 세기는 줄어들고 있는데, 그 이유는 Ar 원자의 상대적인 감소에 기인하는 것으로 판단된다[6]. 그림 2는 Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 Cl<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 속도와 MFIS 구조에서의 CeO<sub>2</sub> 박막의 상부 강유전체 물질로 사용되는 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT), 전극 물질로 사용되는 백금(platinum)에 대한 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다[7].

그림 2에서 보는 바와 같이 Cl<sub>2</sub> 첨가 비율이 10 %까지 증가함에 따라 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 속도는 증가하였다. 하지만 Cl<sub>2</sub> 첨가 비율이 10 %보다 높아질수록 식각 속도는 감소하는 경향을 보이고 있는데, 그 이유는 식각 가스의 Ar 밀도의 상대적인 감소에 기인 한다고 판단된다. CeO<sub>2</sub> 박막의 최대 식각 속도

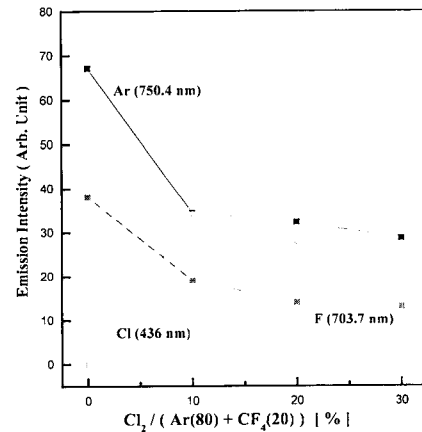


그림 1. Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 Cl 라디칼, F 라디칼과 Ar 이온의 방출 세기.

Fig. 1. Optical emission intensities of Cl, F, and Ar as a function of Cl<sub>2</sub>/(Ar+CF<sub>4</sub>) gas mixing ratio.

는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합에 Cl<sub>2</sub> 첨가비가 10%인 조건에서 250 Å/min이었다. CeO<sub>2</sub> 박막의 최대 식각 속도를 얻을 수 있는 조건에서 SBT에 대한 CeO<sub>2</sub> 박막의 선택비는 0.4이었다. Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub> 첨

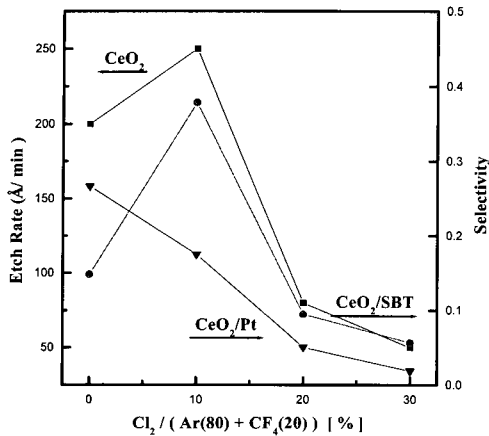


그림 2. Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub>를 첨가함에 따른 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 2. Etch rates of CeO<sub>2</sub> and gas selectivities of CeO<sub>2</sub> to SBT and Pt as a function of Cl<sub>2</sub>/(Ar+CF<sub>4</sub>) gas mixing ratio.

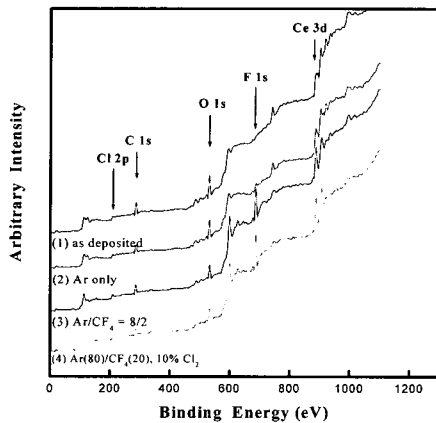


그림 3. Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면에서 XPS wide scan 스펙트럼.

Fig. 3. XPS wide scan spectra obtained from the CeO<sub>2</sub> thin film surfaces etched as a function of Cl<sub>2</sub>/(Ar+CF<sub>4</sub>) gas mixing ratio.

가에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막의 표면에서 화학적 결합상태를 고찰하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다.

그림 3은 Ar/CF<sub>4</sub> 가스 혼합에 Cl<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막의 XPS wide scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3의 (4)에서 보는 바와 같이, Ar/CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마로 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면에서 Cl 2p, F 1s, Ce 3d, C 1s, 및 O 1s 피크들이 나타난다. 이 피크들은 Cl 화합물들과 F 화합물들이 Ar/CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마로 CeO<sub>2</sub> 박막을 식각하는 동안 형성된다는 것을 나타낸다.

그림 4은 Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막의 Ce 3d XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4의 (1), (2)에서 Ce 3d 5/2-O 결합이 883, 889.7 및 889 eV 결합 에너지에서 나타났다. Ce 3d 5/2-O 결합은 901.5와 908 eV 결합 에너지에서 나타났다. 그림 4의 (3)에서 보는 바와 같이, Ce-F 결합이 892.1, 900.0 및 910.6 eV 결합 에너지에서 나타났고, 이 결합은 CF<sub>4</sub> 가스 첨가로 인한 결과로 보여진다. 그림 4의 (1), (2)의 889.7, 899 및 908 eV 피크들은 그림 4의 (3)에서 완전히 사라지게 된다. Ar 이온들이 CeO<sub>2</sub> 박막에서 CeO와 충돌하여 Ce-O 결합이 깨어지므로 인하여 Ce와 F 사이에 화학적인 반응이 생겨서 CeF 결합

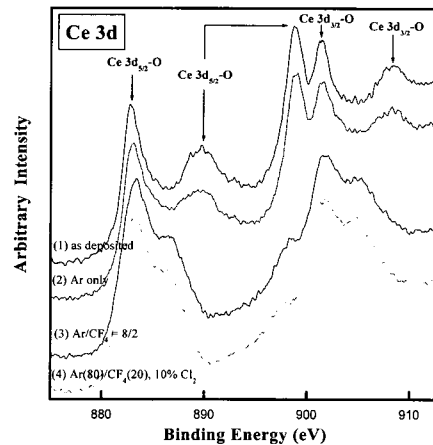


그림 4. Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면에서의 Ce 3d XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. Ce 3d XPS narrow scan spectra obtained from the CeO<sub>2</sub> thin film surfaces etched as a function of Cl<sub>2</sub>/(Ar+CF<sub>4</sub>) gas mixing ratio.

을 형성하기 때문이다. 그림 4의 (4)에서 보는 바와 같이, Ce Cl 결합이 892.3, 900.1, 및 910.4 eV 결합 에너지에서 나타났고, 이 결합은 Cl<sub>2</sub> 가스 첨가로 인한 결과로 보여진다. 그림 4의 (1), (2)에서 889.7, 899 및 908 eV 피크들은 그림 4의 (4)에서 완전히 사라지게 된다. Ar 이온들이 CeO<sub>2</sub> 박막에서 CeO와 충돌하여 Ce O 결합이 깨지므로 인하여 Ce와 F 사이에 화학적인 반응이 생겨서 CeF 결합을 형성하기 때문이다.

그림 5는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. Element Cl의 XPS narrow scan 스펙트럼에서는 Cl 2p<sub>3/2</sub> 과 Cl 2p<sub>1/2</sub> 의 두 개의 피크들이 나타난다. 그러나, Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub>를 첨가하여 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 Cl 2p 영역에서 새로운 피크들이 나타난다. 그 피크들은 Cl Cl과 Ce Cl의 화학적 결합으로 해석되어질 수 있다.[3] Cl 2p<sub>3/2</sub> 과 Cl 2p<sub>1/2</sub> 의 두 개의 피크들은 각각 199.6과 201 eV 결합 에너지에서 나타났다. 또한, Ce와 Cl의 화학적인 반응에 의한 Ce Cl 결합의 피크들은 각각 200.2와 201.6 eV 결합 에너지에서 나타났다[8].

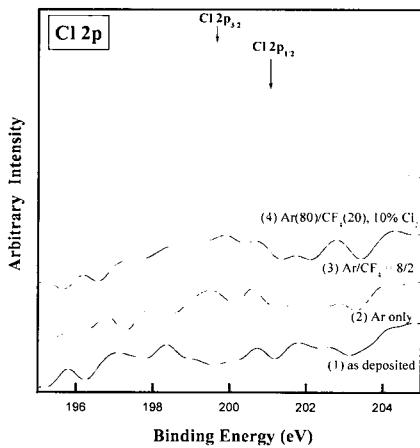


그림 5. Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면에서의 Cl 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5. Cl 2p XPS narrow scan spectra obtained from the CeO<sub>2</sub> thin film surfaces etched as a function of Cl<sub>2</sub>/(Ar+CF<sub>4</sub>) gas mixing ratio.

#### 4. 결론

CeO<sub>2</sub> 박막 식각에서 Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub>를 첨가 효과를 유도 결합 플라즈마 장비를 이용하여 연구하였다. CeO<sub>2</sub> 박막의 최대 식각 속도는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub> 첨가비가 10% 인 조건에서 250 Å/min이었으며, 이 때의 SBT에 대한 CeO<sub>2</sub> 박막의 선택비는 0.4이었다. OES 의 결과는 Ar/CF<sub>4</sub> 가스에 Cl<sub>2</sub> 첨가비가 10 %까지 증가할수록 Cl 라디칼의 세기는 Cl<sub>2</sub> 분자의 해리가 증가로 인하여 급격히 증가한다. XPS 분석 결과, 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면에 Ce와 Cl, F의 화학적 반응으로 Ce Cl과 Ce F 화합물이 존재하였고, 이 화합물은 Ar 이온 충돌에 의해 효과적으로 제거되는 것을 확인하였다. 그러므로, CeO<sub>2</sub> 박막은 Cl, F 라디칼의 화학적인 식각 도움을 받으며, Ar 이온의 스퍼터링에 의한 물리적 식각이 효과적임을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] 서정우, 이원재, 유병곤, 장의구, 김청인, "Ar/CHF<sub>3</sub> 플라즈마를 이용한 SBT 박막에 대한 식각 메카니즘 연구", 전기전자재료학회 논문지, 13권, 3호, p. 183, 2000.
- [2] 이남열, 정순원, 김용성, 김진규, 정상현, 김광호, 유병곤, 이원재, 유인규, 양일석, "LiNbO<sub>3</sub>/AlN 구조를 이용한 MFIS 커패시터의 제작 및 특성", 한국전기전자재료학회 2000하계학술대회 논문집, 1권, 2호, p. 743, 2000.
- [3] E. Tokumitsh, R. I. Nakamura, and H. Ishiwar, "Nonvolatile memory operations of metal ferroelectric insulator semiconductor (MFIS) FET's using PLZT/STO/Si(100) structures", IEEE Electron Device Lett., Vol. 18, No. 4, p. 160, 1997.
- [4] 오창석, 김창일, 권광호, "유도 결합 플라즈마 (Cl<sub>2</sub>/Ar)를 이용한 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각 특성 연구", 한국전기전자재료학회 2000추계학술대회 논문집, p. 29, 2000.
- [5] H. W. Song, C. S. Lee, D. G. Kim, and K. S. No, "Characterization of CeO<sub>2</sub> thin films as insulator of metal ferroelectric insulator semiconductor (MFIS) structures", Thin Solid Films, No. 368, p. 61, 2000.
- [6] 신성욱, 김창일, 장의구, "OES를 이용한 SBT

박막 식각 특성 연구”, 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 185, 2001.

- [7] 김창일, 권광호, “CP에 의한  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  플라즈마 내에서 Pt 박막의 식각 특성”, 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 804, 1998.
- [8] C.-S. Oh, C.-I. Kim, and K.-H. Kwon, “Etch characteristics of  $\text{CeO}_2$  thin film as a buffer layer for the application of ferroelectric random access memory”, J. Vac. Sci. Technol., A 19, p. 1068, 2001.