

# 고밀도 유도결합 $\text{Cl}_2/\text{CF}_4/\text{Ar}$ 플라즈마를 이용한 $\text{CeO}_2$ 박막 식각후 표면반응에 관한 연구

(An Investigation on the Surface Reactions after the Etching of  $\text{CeO}_2$  Thin Films using High Density Inductively Coupled  $\text{Cl}_2/\text{CF}_4/\text{Ar}$  Plasmas)

장윤성, 김남훈, 김정섭\*, 이병기, 엄준철, 김태형\*\*, 김창일, 장의구  
중앙대학교 전자전기공학부, \*여주대학 전자학과, \*\*여주대학 전기학과

## Abstract

In this study,  $\text{CeO}_2$  thin films were etched with an addition of  $\text{Cl}_2$  gas to  $\text{Ar}/\text{CF}_4$  gas mixing in an inductively coupled plasma(ICP) etcher. The surface reactions of the etched  $\text{CeO}_2$  thin films were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). It was analyzed that Ce peaks were mainly observed in Ce-O bonds formed  $\text{CeO}_2$  or  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  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  $\text{CeCl}_x$  compounds.

## 1. Introduction

최근 휴대형 전자기기들은 소형화와 고성능화로 나아가는 추세이므로, 이러한 전자기기에 사용될 IC의 내장 메모리 또한 집적화 및 고속화, 저전력화가 이루어져야 한다. 현재 이러한 내장 메모리로서 강유전체 메모리(FRAM : ferroelectric random access memory)가 주목을 받고 있다. 특히, 게이트 절연막으로 강유전체를 이용한 NDRO(nondestructive)-FRAM은 분극반전에 의한 피로 현상이 없고, 별도의 커패시터가 필요없는 간단한 구조(1T)이므로 집적도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 radiation hardness가 우수하여 소자의 신뢰도를 향상시킬 수 있다.<sup>[1]</sup> 이러한 NDRO-FRAM을 구현하기 위한 구조로 금속-강유전체-반도체 전계효과 트랜지스터(MFS-FET)가 개발 진행중에 있지만, MFS-FET구조에서는 실리콘 위에 강유전체 박막을 직접 증착시키는 것이 매우 어렵고, 실리콘과 강유전체 박막의 계면에서 계면 준위의 밀도가 높다는 문제점이 보고되었다.<sup>[2]</sup> 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  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  및  $\text{MgO}$  등이 보고되고 있다.<sup>[3]</sup> 특히,  $\text{CeO}_2$  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.<sup>[4]</sup> 따라서,  $\text{CeO}_2$  박막이 MFIS 구조를 가지는 FRAM 소자에 적용을 위한 완충층으로 가장 적합하다고 판단된다. 현재  $\text{CeO}_2$  박막의 형성에 관한 연구는 비교적 활발히 진행되어져 실용화하는 단계에 이르렀으나, FRAM 소자를 집적화시키기 위해 필수적인  $\text{CeO}_2$  박막의 식각과 관련한 기술의 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 본 논문에서는  $\text{CeO}_2$  박막을 고밀도 유도결합 플라즈마(ICP : inductively coupled plasma) 식각장비에서  $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{Cl}_2$  가스를 이용하여 식각한 후, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 표면분석을 활용하여  $\text{CeO}_2$  박막의 식각 반응 기구를 검토해 보고자 한다.

## 2. Experimental

본 논문에서 사용된 기판은 보론이 도핑된 0.85~1.15  $\Omega\cdot\text{cm}$ 의 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 4인치의 마그네트론 스퍼터링 소스를 장착하였으며, 스퍼터링 소스와 기판사이의 거리는 약 6cm이다. RF 전력과 반응로 압력은 각각 100W와 5mTorr로 고정시켰다. 기판은 접지 하였으며 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 11Å/min이었으며, 증착된 CeO<sub>2</sub> 박막의 두께는 약 1000Å이었다. CeO<sub>2</sub> 박막의 두께는 RBS를 이용하여 측정하였다. 이와 같이 준비된 CeO<sub>2</sub> 박막의 플라즈마 식각은 유도결합 플라즈마(ICP) 장비를 이용하여 수행되었다. 식각 가스는 80%Ar/20%CF<sub>4</sub> 가스 조건에 혼합조건 0%에서 30%까지 Cl<sub>2</sub>를 변화하면서 식각하였다. 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 VG Microtech사의 XPS (ESCA 200)를 이용하여, 식각 후 CeO<sub>2</sub> 박막 표면의 화학결합 상태를 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al K $\alpha$ (1486.6eV) 방사를 사용하였다.

## 3. Results and Discussion

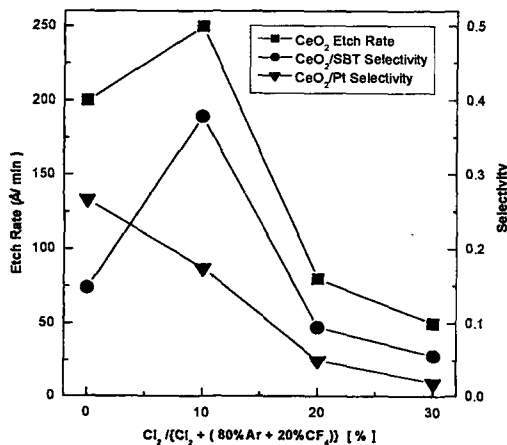


그림 1. Cl<sub>2</sub>가스 첨가량에 따른 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각속도 및 Pt, SBT와의 식각 선택비.

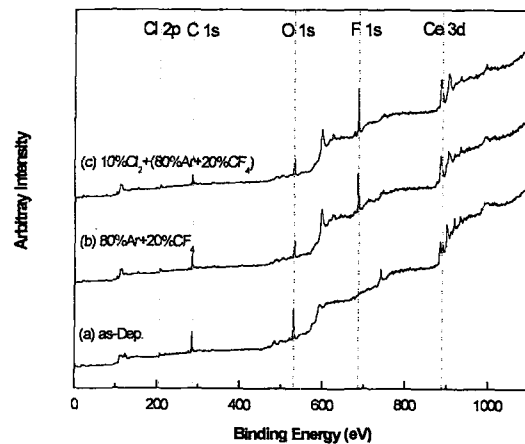


그림 2. (a) 증착직후 (b) Ar/CF<sub>4</sub> 가스혼합 및 (c) Cl<sub>2</sub> 가스 첨가에 따른 XPS wide scan 스펙트럼.

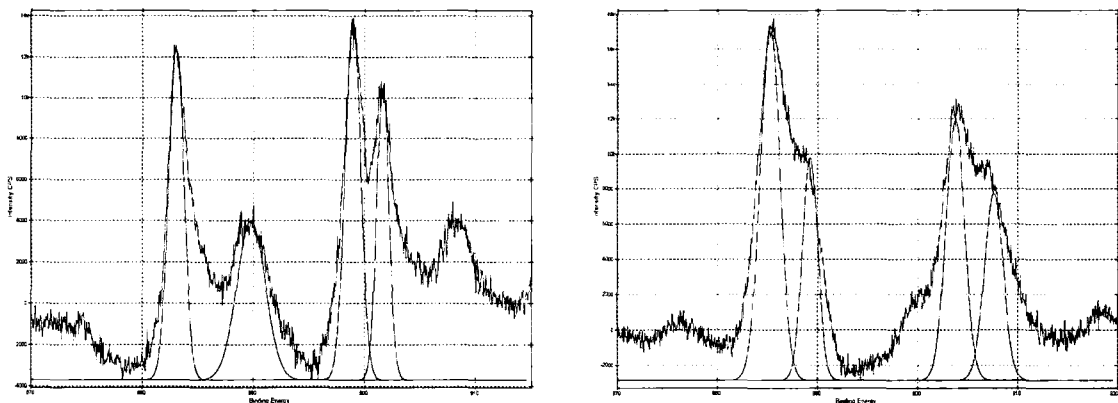
CeO<sub>2</sub> 박막은 ICP 식각장비에서 RF 전력을 700W, DC 바이어스 전압은 -200V, 반응로 압력은 15mTorr, 총 가스 유량은 30sccm, 기판 온도는 30°C로 고정하고, Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>) 가스 혼합비 0.8에 0%에서 30%까지 Cl<sub>2</sub> 가스를 첨가하여 식각하였다. 그림 1은 Ar/(Ar+CF<sub>4</sub>)가 0.8인 가스 혼합비에 Cl<sub>2</sub> 가스를 첨가함에 따라 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각속도와 MFIS 구조에서 CeO<sub>2</sub> 박막의 상부 강유전체 물질로 유력한 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT) 및 전극 물질로 사용되어지는 백금(platinum)에 대한 식각 선택비를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각속도는 Cl<sub>2</sub> 가스가 10% 첨가되었을 때까지는 상승하다가, Cl<sub>2</sub> 가스 첨가량이 10%를 초과하게 되면 식각속도의 감소가 나타난다. CeO<sub>2</sub> 박막의 최고 식각속도는 Cl<sub>2</sub>가스가 10% 첨가된 조건에서 250Å/min이고, CeO<sub>2</sub>의 최고 식각속도를 얻는 조건에서 SBT에 대한 식각 선택비는 0.4이다. 전체적으로 식각 선택비가 0.5이하로 매우 낮음을 확인할 수 있다. 이러한 식각 선택비는 MFIS-FET 구조의 FRAM 식각 적용에 어려움이 있

을 것으로 판단된다. 따라서, 식각 선택비의 향상이 요구되어지며 이를 위해서는 식각시 화학적인 반응을 향상시켜야 할 것이다.

그림 1과 같은 식각속도 변화의 원인을 검토해 보기 위해서 XPS wide scan을 수행하여 식각된  $\text{CeO}_2$  박막의 표면에 존재하는 원소들의 변화를 알아보았다. 그림 2는 (a)  $\text{CeO}_2$  박막의 증착 직후, (b) 80%Ar/20% $\text{CF}_4$  가스로의 식각후, (c) Ar/ $\text{CF}_4$  혼합가스에 10% $\text{Cl}_2$  가스를 첨가하여 식각한 후의  $\text{CeO}_2$  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. 그림 2 (c)에서 Cl 원소가 미량만이 검출되는 것은 Ce와 Cl의 표면반응이 극히 어렵거나, 식각 반응 화합물  $\text{CeCl}_3$ 가 비교적 증기압이 높아 시료의 표면에서 쉽게 이탈된 결과로 해석할 수 있다. 한편 F 원소의 경우 Ce-F 결합이 반응성은 좋지만, 식각 반응 화합물인  $\text{CeF}_3$  혹은  $\text{CeF}_4$ 가 증기압이 대단히 낮기 때문에 표면에서 쉽게 이탈하지 못하여 XPS 표면 분석결과 상당량의 원소가 검출된 것으로 예상된다.<sup>[5]</sup>

$\text{Cl}_2$  가스 첨가에 따른 식각된  $\text{CeO}_2$  박막의 시료 표면에서 검출되는 원소들의 intensities 변화 원인을 조사하기 위하여 각 원소의 XPS narrow scan 스펙트럼 분석을 수행하였다. 그림 3은 Ar/ $\text{CF}_4$  가스 베이스에  $\text{Cl}_2$  가스 첨가에 따른 식각된  $\text{CeO}_2$  박막의 표면에서 검출되는 Ce 3d 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 그림 3 (a)는  $\text{CeO}_2$  박막 증착후에 실시한 XPS 스펙트럼이고, (b)는 80%Ar/20% $\text{CF}_4$  가스에 10% $\text{Cl}_2$  가스를 첨가하여 식각한 후의  $\text{CeO}_2$  박막 표면에서의 XPS 스펙트럼이다. 그림 3 (a)에서 Ce  $3d_{5/2}$ -O 결합은 883.2eV, 889.5eV 및 899.0eV에서 검출되었고, Ce  $3d_{3/2}$ -O 결합은 901.9eV와 907.5eV에서 검출되었다. 하지만, Ar/ $\text{CF}_4$  혼합 가스에  $\text{Cl}_2$  가스를 첨가하여 식각한 이후의 XPS 분석 결과인 그림 3 (b)에서는 899.0eV 근처의 피크가 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는  $\text{CeO}_2$  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 883eV, 901.9eV에서 검출되었던 피크들은 각각 885.7eV, 903.9eV로 이동하였음을 확인할 수 있는데, 이는 O보다 electronegative한 원소들과의 결합이 있었음을 의미한다. 이러한 결합들을 형성할 것으로 예상되어지는 원소들은 F 및 Cl이다. 따라서, 미량의  $\text{CeCl}_x$  및  $\text{CeF}_y$  등의 결합이 존재하는 것으로 판단된다.

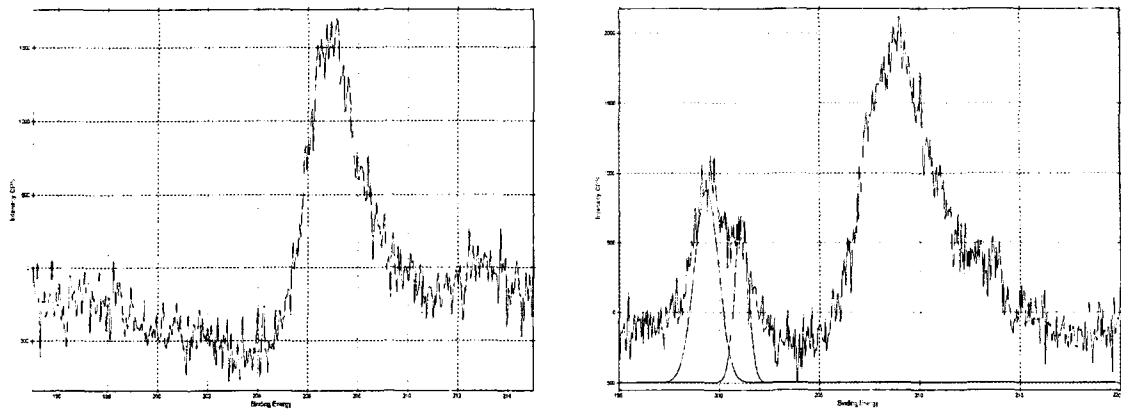
그림 4는 박막증착 직후 및 Ar/ $\text{CF}_4$  가스에  $\text{Cl}_2$  가스를 첨가하여 식각한 후의  $\text{CeO}_2$  박막의 표면에서 검출된 Cl 2p narrow scan 스펙트럼의 변화이다. 그림 4 (b)에서와 같이 199.6eV와 201.1eV에서 피크가 검출됨을 확인할 수 있다. 이는 각각  $\text{CeCl}_x$  화합물에 의한 Cl-Ce 결합에서 검출되는 Cl  $2p_{3/2}$ 와 Cl  $2p_{1/2}$  피크로 판단된다. 이것은 대부분의 Cl은 Ce와 결합되어 있음을 보여준다. 한편 XPS에서 검출되는 Cl  $2p_{3/2}$ 와 Cl  $2p_{1/2}$  피크의 세기 비는 2:1이다.



(a)  $\text{CeO}_2$  박막증착 직후

(b) Ar/ $\text{CF}_4$  혼합가스에  $\text{Cl}_2$  가스 첨가 식각후

그림 3. 식각된  $\text{CeO}_2$  박막 표면에서의 Ce 3d 피크의 XPS narrow scan 스펙트럼 분석.



(a) CeO<sub>2</sub> 박막증착 직후

(b) Ar/CF<sub>4</sub> 혼합가스에 Cl<sub>2</sub> 가스 첨가 식각후

그림 4. 식각된 CeO<sub>2</sub> 박막 표면에서의 Cl 2p 피크의 XPS narrow scan 스펙트럼 분석.

#### 4. Conclusion

본 연구에서는 MFIS-FET 구조의 FRAM 구현을 위한 완충층으로서의 CeO<sub>2</sub> 박막의 식각에 있어서, Ar/CF<sub>4</sub> 혼합가스에 Cl<sub>2</sub> 가스를 첨가함에 따른 식각 특성 및 표면 반응을 조사하였다. Cl<sub>2</sub> 가스를 첨가함에 따른 식각 특성을 추출한 결과 Cl<sub>2</sub> 가스가 10%까지 증가할 때 250Å/min에 도달한 후 점점 감소함을 알 수 있었다. 또, XPS 분석결과 Ce의 경우에는 대부분 CeO<sub>2</sub> 혹은 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 199.6eV와 201.1eV에서 피크가 검출되었으며, 이는 CeCl<sub>x</sub> 화합물에 의한 Cl-Ce 결합에서 검출되는 피크로 판단된다. 즉, 대부분의 Cl은 Ce와 결합되어 있음을 확인시켜 주는 것이다.

#### References

- [1] 유인경, "FRAM 개발 동향 및 신개념 FRAM", 전자공학회지, 제25권, 제7호, pp. 669-679, 1998.
- [2] 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) structure," Thin Solid Films, 368, pp. 61-66, 2000.
- [3] 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<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Insulator/Si Structures with Various Insulators," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, Part 1, pp. 2039-2043, 1999.
- [4] T. Yamada, N. Wakiya, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Effect of Electric Property of Epitaxial CeO<sub>2</sub>/Yttria-Stabilized Zirconia Buffer Layer in Metal/Ferroelectric/Insulator/Semiconductor Structure," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, Part 1, pp. 281-284, 2001.
- [5] David R. Lide, "CRC HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS," CRC PRESS, 1996, p.9-56.