

유도결합 플라즈마에 의해 식각된 PZT 박막의 식각 Damage 개선

Recovery of Etching Damage of Etched PZT Thin Film by Inductively Coupled Plasma

강명구, 김경태, 김창일

(Myoung-Gu Kang, Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim)

Abstract

In this work, the recovery of etching damage in the etched PZT thin film with O₂ annealing has been studied. The PZT thin films were etched as a function of Cl₂/Ar and additive CF₄ into Cl₂(80%)/Ar(20%). The etch rates of PZT thin films were 1600 Å/min at Cl₂(80%)/Ar(20%) and 1970 Å/min at 30 % additive CF₄ into Cl₂(80%)/Ar(20%). In order to recover the characteristics of etched PZT thin films, the etched PZT thin films were annealed in O₂ atmosphere at various temperatures. From the hysteresis curves, ferroelectrical properties are improved by O₂ annealing process. The improvement of ferroelectric behavior is consistent with the increase of the (100) and (200) PZT phase revealed by x-ray diffraction (XRD). From x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, intensities of Pb-O, Zr-O and Ti-O peak increase and the chemical residue peak is reduced by O₂ annealing. From the atomic force microscopy (AFM) images, it shows that the surface morphology of re-annealed PZT thin films after etching is improved.

Key Words : Damage, PZT, Etching, CF₄/Cl₂/Ar, ICP, Re-annealing

1. 서 론

강유전체 메모리 (FRAM)와 같은 비휘발성 메모리 소자는 차세대 메모리소자로서 많은 각광을 받고 있다. 특히, 금속-강유전체-반도체 전계 효과 트랜지스터 (MFSFET: metal ferroelectric semiconductor field effect transistor) 구조의 강유전체 메모리는 저 소비 전력과 작은 메모리 크기, 비 파괴판독 (NDRO: non-destructive read-out) 특성등의 이점으로 유

망한 차세대 메모리로 많은 연구가 이루어지고 있다.[1,2]

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), SrBi₂Ti₂O₉ (SBT), (Ba,Sr)TiO₃ (BST) 등의 다양한 강유전체 물질들이 MFSFET 구조의 게이트 유전물질로 연구되어 왔다. 특히 Pb(Zr,Ti)O₃는 페로브스카이트 형의 결정구조를 갖는 산화물 강유전체이며 상온에서 비교적 안정적으로 큰 잔류분극이 얻어지고 큐리온도가 동작온도에 대하여 충분히 큰 값을 가지고 있어 게이트 유전물질로서 많은 연구가 이루어져 왔다.[3,4]

건식 식각은 습식 식각에 비하여 더욱 집적화된 패턴 형성이 가능하며, 최근에는 chemically assisted ion etching, reactive ion etching, magnetically enhanced reactive ion etching, electron cyclotron resonance plasma 그리고 ICP등과 같은 여러 장치

중앙대학교 전자전기공학부

(서울특별시 동작구 흑석동 221

Fax : 02-812-9651

E-mail : cikim@cau.ac.kr)

2001년 4월 23일 접수, 2001년 5월 15일 1차심사완료

2001년 5월 23일 2차심사완료

들에서 F와 Cl 같은 할로젠 원소가 첨가되어 있는 가스를 이용하여 PZT 건식 에칭 특성에 대한 연구들이 진행되고 있다. 그러나 ICP에 의한 식각 공정은 박막의 물리적 손상과 화학적 부산물의 오염에 의한 전기적 특성의 손상을 가져올 수 있다.[5,6]

본 논문에서는 소자의 제조과정에서 요구되는 PZT 박막의 식각 변수에 따른 식각율과 식각 특성에 관하여 연구하고, 또한 유도결합 플라즈마 식각에 의한 식각 손상에 관하여 관찰하고, 산소 분위기에서 re-annealing을 통하여 식각 damage의 회복특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 0.85~1.15 Ω.cm의 비저항을 갖는 p형, 4인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 세척 및 자연 산화막 제거를 위하여 기판을 1 : 4의 H₂SO₄ : H₂O₂ 및 10 : 1의 H₂O : HF 용액과 탈이온수 (deionized water)를 각각 사용하였다. 3000Å의 PZT 박막은 졸겔(sol-gel)공정에 의하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 구조 위에 준비되었다. Lead-acetate trihydrate [Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O], Zirconium n-propoxide [Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄], Titanium iso-propoxide [Ti(OCH(CH₃)₂)₄]의 용매로는 Ethylen glychol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 먼저 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃[x=0.52] 조성식에 따라 평량을 하였으며, 소결시 휘발하기 쉬운 Pb-acetate를 10[wt %] 과잉 첨가하여 용액을 제조하여 사용하였다. 이와 같이 준비된 PZT 박막은 유도결합 플라즈마 시스템을 이용하여 식각을 하였다. PZT 박막의 식각에 사용된 가스로는 Ar, Cl₂/Ar, Cl₂(80%)/Ar(20%)에 CF₄를 첨가하여 사용하였으며, 공정조건은 표 1에 나타내었다.

식각 damage를 회복하기 위하여 다양한 온도에

표 1. PZT 박막의 ICP 식각 조건.

Table 1. ICP etching condition of PZT films.

Etch Parameters	Etch Condition
Etching gas	Ar, Cl ₂ /Ar, CF ₄ /Cl ₂ /Ar
Total flow rate	20 sccm
Pressure	15 mtorr
Induction coil power	700 W
Bias voltage(Vs)	-200 v
Substrate temperature	30 °C

따라 산소분위기에서 re-annealing 처리하였다. re-annealing을 위한 장비로는 RTA(rapid thermal annealing)가 사용되었다. 식각률은 α-step을 이용하여 측정되었으며 식각단면은 SEM(Hitachi S-800)이 이용되었다. 식각후의 PZT 박막표면의 물리적 손상을 분석하기 위하여 AFM과 XRD(Rigaku)가 사용되었다. VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 장비를 이용하여 식각전후의 PZT 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al Kα (1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

PZT 박막을 ICP 장비로 CF₄/Cl₂/Ar 가스를 이용하여 식각하였다. 그림 1은 CF₄/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 박막의 식각율 및 전극물질인 Pt에 대한 PZT 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때 식각 공정 변수는 700 W의 rf 전력, -200 V의 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로 압력, 30 sccm의 총 가스유량과 30 °C의 기판 온도로 고정시켰다. 그림 1에서 보는 바와 같이 CF₄ 비율이 30%까지는 PZT 박막의 식각율이 증가하지만 그 이후로는 감소하는 것을 확인하였다. PZT 박막의 최대 식각율은 (Cl₂+Ar) 가스에 CF₄가스 30% 첨가의 혼합비 조건에서 1970 Å/min이었다. 이는 CF₄

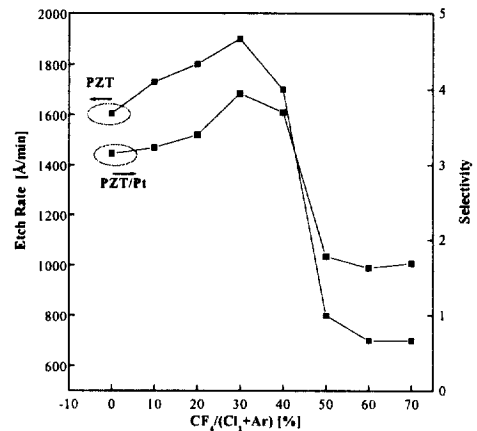


그림 1. CF₄/(Cl₂+Ar)의 가스 혼합비에 따른 PZT 박막의 식각율 및 선택비.

Fig. 1. The etch rate and selectivity of PZT thin films as a function of CF₄/(Cl₂+Ar) gas mixing ratio.

의 첨가에 따라 Cl_2 와 CF_4 사이에서의 반응으로 인하여 FCl 과 Cl radical이 생성되어 식각율의 증가하지만 30%이상 첨가되면 오히려 Cl radical의 감소를 초래하는 것으로 판단된다[7]. 이때의 Pt에 대한 PZT 박막의 선택비는 3.95이었다.

그림 2는 3분 동안 $\text{Cl}_2(80\%)/\text{Ar}(20\%)$ 플라즈마와 (Cl_2+Ar) 가스에 CF_4 가스 30% 첨가된 플라즈마에서 식각된 경우의 단면사진이며, 이때의 profile은 약 70° 를 보이고 있으며 측벽의 residue는 보이지 않는다.



그림 2(a). $\text{Cl}_2(80\%)/\text{Ar}(20\%)$ 에서 식각된 PZT 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 2(a). SEM photograph of PZT cross-section etched with $\text{Cl}_2(80\%)/\text{Ar}(20\%)$.

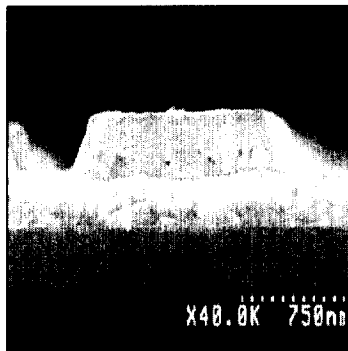


그림 2(b). $\text{Cl}_2(80\%)/\text{Ar}(20\%)$ 에 $\text{CF}_4(30\%)$ 첨가에서 식각된 PZT 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 2(b). SEM photograph of PZT cross-section etched with 30% additive CF_4 in $\text{Cl}_2(80\%)/\text{Ar}(20\%)$.

식각된 PZT 박막의 강유전성을 조사하기 위하여 상부 전극으로 Pt를 1500Å의 두께로 $300\mu\text{m}$ 의 지름으로 RF 스퍼터링을 통하여 증착하였다. 그림 3은 식각 가스 종류에 따라 식각된 시료의 이력곡선과 다양한 온도로 re-annealing 후의 이력곡선을 나타내고 있다. 그림 3(a)에서 보이는 바와 같이 Ar에서 식각된 시편은 잔류분극이 심하게 감소되어 있는 것

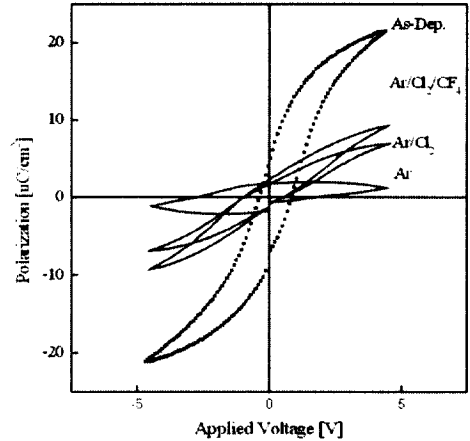


그림 3(a). 가스 혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 이력곡선.

Fig. 3(a). Hysteresis curve for etched PZT thin films as a function of gas mixing.

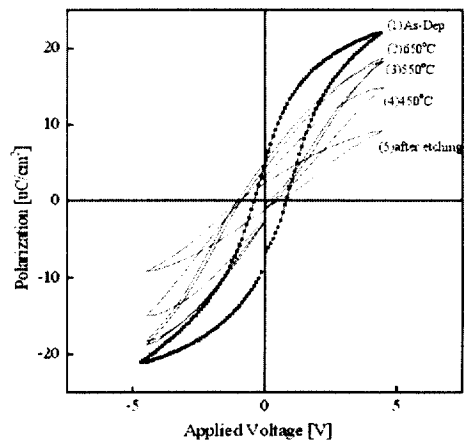


그림 3(b). Re-annealing 후의 PZT 박막의 이력곡선.

Fig. 3(b). Hysteresis curve for re-annealed PZT thin films.

을 볼 수 있으며, Cl₂(80%)+Ar(20%)에 CF₄(30%)첨가에서 식각 된 시편의 경우 다른 시료의 경우 보다 잔류분극이 덜 감소한 것을 알 수 있었다. 이는 PZT 박막을 식각 시 모든 조건의 시료가 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링에 의해 박막의 구조와 강유전성이 손상되는 것으로 판단된다. Cl₂(80%)+Ar(20%)에 CF₄(30%)에서 식각 되어 손상된 시편을 산소 분위기에서 300℃, 450℃, 550℃, 650℃로 re-annealing하여 박막의 구조와 유전성의 회복현상을 관찰하였다.

그림 3(b)는 식각후 손상된 박막의 잔류분극이 산소분위기에서 RTA에 의하여 re-annealing 후 회복되어지는 것을 보이고 있으며 550℃와 650℃에서는 식각이전의 PZT 박막의 특성과 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 Ti_xO_y의 유전특성과 연관된 강유전특성이 산소 분위기에서의 re-annealing을 통해 산소의 흡착으로 인하여 회복된 것으로 여겨진다.

공정 조건에 따른 PZT 박막의 결정구조를 살펴보기 위하여 그림 4에서 XRD 패턴으로 나타내었다. 식각 전의 PZT 박막은 다결정 구조를 보이고 있으며, Cl₂(80%)+Ar(20%)에 CF₄(30%)첨가에서 식각된 박막은 산소분위기에서 re-annealing 후에 피크 세기가 식각 전의 상태와 유사하게 회복되어 지는 것을 볼 수 있다. 이는 그림 3(b)에서의 re-annealing 된 PZT 박막의 강유전성의 향상과 (111)과 (200)상의 변위와 관련지을 수 있으며, 산소 분위기에서 re-annealing이 PZT 박막의 방향성의 회복에 영향을 주는 것으로 판단된다.[8,9]

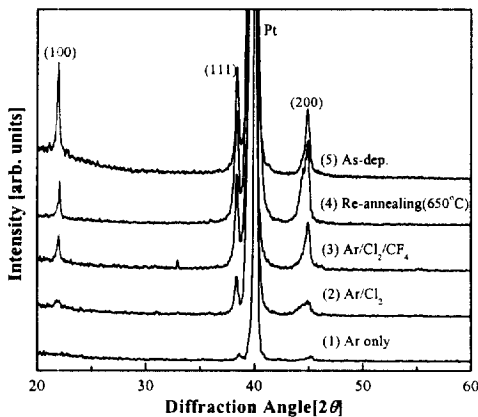


그림 4. 공정조건에 따른 XRD 패턴.
Fig. 4. XRD pattern of process condition.

여러 가지 조건에서 식각된 PZT 박막들의 시료 표면층을 XPS로 분석하였다. 그림 5(a)는 다양한 식각 변수에 따른 Pb 4f 피크의 변화를 보이고 있다. Pb-O, Pb-Cl_x와 Pb는 137.4, 139.6, 136.8 eV의 결합 에너지를 가지고 있다.[10] 스펙트럼 (2)~(3)에서 Pb-O의 결합은 이온 충돌과 Cl 라디칼에 의하여 깨어지며, Pb-O 피크와 인접한 Pb-Cl_x 피크으로 구성 되어 나타나고 있다. Pb-Cl_x는 식각 과정에 PZT 표면에서 효과적으로 제거되므로 잔류량이 적어 peak의 변화에 큰 영향을 주지는 않는다.[3,7] 스펙트럼 (4)는 re-annealing 후 O₂가 흡착되어 Pb-O 피크의 크기가 증가된 것을 볼 수 있다.

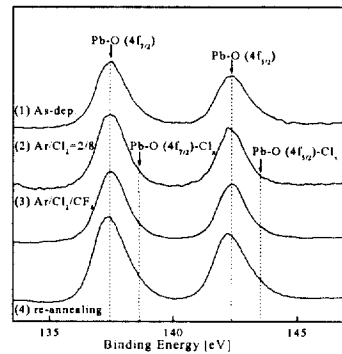


그림 5(a). Pb 4f XPS narrow scan 스펙트럼.
Fig. 5(a). Pb 4f XPS narrow scan spectra of PZT thin films

그림 5(b)에서 Zr 3d_{3/2}와 Zr 3d_{5/2}의 결합에너지는 181.1과 178.8 eV에서 나타나고, Zr 3d_{3/2}-O와 Zr 3d_{5/2}-O의 결합에너지는 181.2와 183.4 eV에서 나타나고 있다. Cl 라디칼에 의한 Zr 3d_{3/2}-Cl_x와 Zr 3d_{5/2}-Cl_x의 결합 에너지는 182.3과 184.5 eV에서 나타나고 있다.[10] 스펙트럼 (2),(3)에서 보는 바와 같이 Zr-Cl_x 피크가 PZT 박막의 표면에 잔존하여 식각 전의 시편과는 상이한 모습을 보이고 있으며, 이러한 결과로 PZT 박막의 식각에서 식각율의 제한 요소로서 Zr-Cl_x이 작용함을 확인할 수 있었다. 스펙트럼 (5)에서 re-annealing 후에 식각부산물로 존재 하던 Zr-Cl_x이 효율적으로 제거되고, Zr 3d-O 피크가 식각전의 상태와 유사하게 회복되는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5(c)에서 Ti 2p_{3/2}와 Ti 2p_{1/2}의 결합에너지는 454.1과 460.1 eV에서 나타나고, Ti 2p_{3/2}-O와 Ti 2p_{1/2}-O 결합에너지는 458.2와 463.6 eV에서 나타나고 있다. Cl 라디칼에 의한 Zr 3d_{3/2}-F_x와 Zr

$3d_{5/2}-F_x$ 의 결합에너지는 458.03과 463.57 eV에서 나타나고 있으며 그 양이 비교적 작은 것은 첨가된 CF_4 가스가 Cl radical 형성에 촉진시키기 때문인 것으로 판단된다.

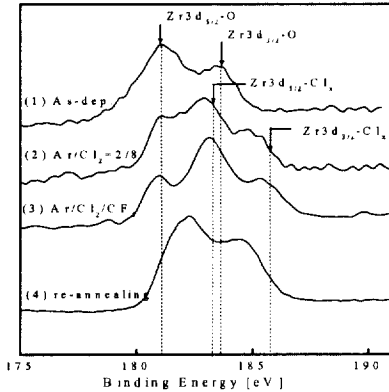


그림 5(b). Zr 3d XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5(b). Zr 3d XPS narrow scan spectra of PZT thin films.

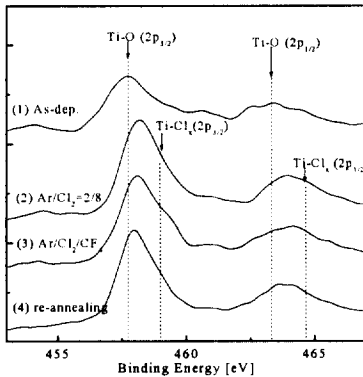


그림 5(c). Ti 2p XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5(c). Ti 2p XPS narrow scan spectra of PZT thin films.

그림 5(a)(b)(c)에서 스펙트럼 (4)는 식각후 산소 분위기에서 re-annealing 처리한 시료이다. 이때 Pb-O, Zr-O, Ti-O 피크가 식각전의 상태에 근접하게 회복되는 것을 볼 수 있으며, 이는 re-annealing 과정을 통하여 산소가 흡착되었던 결과로 판단된다. Ti-O 피크의 경우 이력곡선과 관련지어 PZT 박막의 Ti_xO_y 유전성이 식각에 의하여 손상되었다가 산소 분위기에서의 re-annealing에 의하여 그 성질이 회



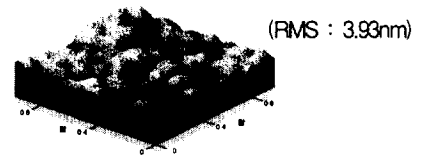
(a) 식각전 PZT 박막



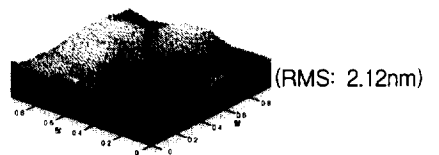
(b) Ar 플라즈마에서 식각된 PZT 박막



(c) Ar/Cl₂ 플라즈마에서 식각된 PZT 박막



(d) $CF_4/Ar/Cl_2$ 플라즈마에서 식각된 PZT



(e) $CF_4/Ar/Cl_2$ 플라즈마에서 식각된 후 650°C re-annealing 된 PZT 박막

그림 6. 공정조건에 따른 AFM images.

Fig. 6. AFM images of process conditions.

복되는 것으로 판단된다.[10]

그림 6은 여러 조건에서의 표면 morphology를 AFM 사진을 이용하여 보이고 있다. Cl₂(80%)/Ar(20%)에 CF₄ 30%첨가된 플라즈마에서 식각된 시편의 morphology가 비교적 평탄하며 산소분위기에서 re-annealing 후 식각 전의 morphology상태로 회복되는 것을 볼 수 있다. 각각의 조건에 따른 morphology의 변화는 root-mean-square(RMS) 값으로 나타내었다.

4. 결 론

PZT 박막의 플라즈마 식각후 손상과 산소 분위기에서의 re-annealing을 통하여 강유전성의 회복에 관하여 연구하였다. PZT 박막의 식각 특성은 유도 결합 플라즈마 시스템에서 Cl₂/Ar과 Cl₂/Ar에 CF₄가스를 첨가하여 관찰하였다. Cl₂(80%)/Ar(20%)에서의 식각율은 1600Å/min 이었으며, Cl₂(80%)/Ar(20%)에 CF₄(30%)첨가시의 식각율은 1970Å/min을 나타내었다. 식각 조건에 따라 모든 시료에서 이력곡선의 잔류분극이 감소하였으며, 이를 회복시키기 위하여 다양한 온도에서 산소 re-annealing을 실시하였다. 이력곡선의 결과로부터 강유전성은 산소 분위기에서 re-annealing을 통하여 향상됨을 알 수 있었으며, 550℃ 이상의 경우에 동일한 경향을 보였다. Re-annealing을 통한 강유전성의 회복은 XRD 분석의 결과에서 (111), (200)상의 증가로서 확인 할 수 있다. 산소 re-annealing을 통하여 산소가 PZT 박막에 재 흡착되어 Ti_xO_y 유전성이 회복되었으며, XPS 분석에서 Pb-O, Zr-O와 Ti-O 피크의 증가로서 위의 결과를 뒷받침 할 수 있다. 또한 AFM 사진을 이용하여 산소분위기에서 re-annealing 후 PZT 박막의 morphology가 식각 전의 상태로 회복됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 시스템 직접 반도체 기반기술 개발 사업 (COSAR) (No.00-B6-C0-00-09-00-01)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

참고 문헌

- [1] T. Hanyu, H. Kimura, and M. Kameyama, "Multiple-valued content-addressable memory using metal-ferroelectric-semiconductor FETs", Proc. IEEE International Symposium on Multiple-Valued Logic, pp. 30-35, 1999.
- [2] 김창일, 김동표, 민병준, "강유전체 및 전극 재료의 식각 기술 동향", 전기전자재료, Vol.13 No.4, pp.33, 2000.
- [3] 안태현, 서용진, 김창일, 장의구, "고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구" 전기전자재료학회논문지, Vol 13, No 3, pp.188-192, 2000.
- [4] 백동수, 최형욱, 김준한, 신현용, 김규수, 박창엽, "Sol-gel법과 급속 열처리에 의한 PZT 강유전 박막의 제작과 그 특성", 전기전자재료학회지, Vol.7, No.5, pp.369-375, 1994.
- [5] T. H. An, J. Y. Park, G. Y. Yeom, E. G. Chang, and C. I. Kim, "Effects of BCl₃ addition on Ar/Cl₂ gas in inductively coupled plasmas for lead zirconate titanate etching", J. Vac. Sci. Technol., A18, pp.1373, 2000.
- [6] 최성기, 김창일, 장의구, 서용진, 이우선, "고밀도 플라즈마에 의한 BST 박막의 damage에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 2000년도 추계학술대회 논문집, Vol.13, No.1, pp.45, 2000.
- [7] J. K. Jung and W. J. Lee, "Dry Etching Characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ Films in CF₄ and Cl₂/CF₄ Inductively Coupled Plasmas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol 40 pp. 1408-1419, 2001.
- [8] S. M. Cho and D. Y. Jeon, "Effects of annealing conditions on the leakage current characteristics of ferroelectric PZT thin films grown by sol-gel process", Thin Solid Films, 338, pp.150-151, 1999.
- [9] N. A. Basit and H. K. Kim "Crystallization of Pb(Zr,Ti)O₃ films prepared by radio frequency magnetron sputtering With a stoichiometric oxide target", J. Vac. Sci. Technol. A 13(4), pp. 2218-2219, 1995.
- [10] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, J. Chastain, Editors, p. 22, 40, 89.