

**CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar 고밀도 플라즈마를 이용한 PZT 박막의 식각 특성에 관한 연구**

강명구, 김경태, 김태형\*, 김창일  
 중앙대학교 전자전기공학부, \*여주대학 전기과

**A Study on Etching Characteristics of PZT thin films in CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar High Density Plasma**

Myoung-Gu Kang, Kyoung-Tae Kim, Tae-Hyung Kim\* and Chang-Il Kim  
 School of Electrical and Electronic Engineering, Chung-Ang University  
 \*Dept. of Electrical, Yeooju institute of Technology

**Abstract** - In this work, PZT thin films were etched as a function of Cl<sub>2</sub>/Ar and additive CF<sub>4</sub> into Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar(20%). The etch rates of PZT films were 1600 Å/min at Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar(20%) gas mixing ratio and 1973 Å/min at 30% additive CF<sub>4</sub> into Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar(20%). Therefore the etch rate of PZT in CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar plasma is faster than in Cl<sub>2</sub>/Ar. From XPS and SIMS analysis, metal halides and C-O, FCl and C ClF<sub>2</sub> were detected. The etching of PZT films in Cl-based plasma is primarily chemically assisted ion etching and the remove of nonvolatile etch byproducts is the dominant step. Consequently, we suggest that the increase of Cl radicals and the volatile oxy-compound such as CO<sub>y</sub> are made by adding CF<sub>4</sub> into Cl<sub>2</sub>/Ar plasma. Therefore, the etch rate of PZT in CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar plasma is faster than in Cl<sub>2</sub>/Ar. The etched profile of PZT films was obtained above 70° by the SEM micrograph.

: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 10 : 1의 H<sub>2</sub>O : HF 용액과 탈이온수 (deionized water)를 각각 사용하였다. 3000Å의 PZT 박막은 졸겔(sol-gel)공정에 의하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조 위에 준비되었다. Lead-acetate trihydrate [Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O], Zirconium n-propoxide [Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], Titanium iso-propoxide [Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]의 용매로는 Ethylen glychol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 먼저 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(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, Cl<sub>2</sub>/Ar, Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar(20%)에 CF<sub>4</sub>를 첨가하여 사용하였으며, 각 공정 변수는 700 W의 rf 전력, -200 V의 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로 압력, 30 sccm의 총 가스유량과 30 °C의 기판 온도로 고정시켰다. 식각률은 α-step을 이용하여 측정되었으며 식각단면은 SEM(Hitachi S-800)이 이용되었다. VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 장비를 이용하여 식각 전후의 PZT 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al Kα(1486.6 eV) 방사를 사용하였다. XPS에 의한 분석을 보완하고 구체적인 반응물의 형태를 관찰하기 위해 SIMS를 이용하여, 식각 후 PZT박막 표면의 질량분석을 수행하였다.

**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)구조의 강유전체 메모리는 저소비 전력과 작은 메모리 크기, 비 파괴판독 (NDRO) 특성 등의 이점으로 유망한 차세대 메모리로 많은 연구가 이루어지고 있다. Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT), SrBi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT), (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (BST) 등의 다양한 강유전체 물질들이 MFSFET 구조의 게이트 유전물질로 연구되어 왔다.<sup>(1)(2)</sup> 특히 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>는 페로브스카이트 형의 결정 구조를 갖는 산화물 강유전체이며 상온에서 비교적 안정되게 큰 잔류분극이 얻어지고 큐리온도가 동작온도에 대하여 충분히 큰 값을 가지고 있어 게이트 유전물질로서 많은 연구가 이루어져 왔으며, 소자의 고집적화에 따른 미세 패턴 식각기술 개발의 필요성이 대두되었다.<sup>(3,4)</sup> 본 논문에서는 유도결합형 플라즈마를 이용하여 CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar 가스의 조성비 변화에 따라 PZT 박막을 식각하였으며, 그 식각 특성을 분석하였다.

**2.2 결과 및 토의**

그림 1은 rf 전력을 700 W, 직류 바이어스 전압을 -200 V, 반응로의 압력을 15 mTorr, 총 가스유량을 30 sccm으로 하여 30 °C의 기판 온도에서 PZT 박막을 유도결합 플라즈마를 이용하여 식각하였다.

**2. 본 론**

**2.1 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

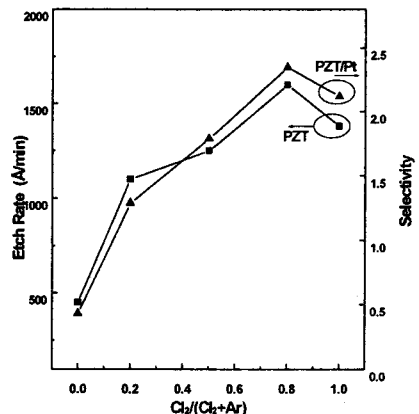


그림 1.(a)  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$ 의 혼합비에 따른 PZT 박막의 식각률 및 선택비

그림 1 (a)는  $Cl_2/(Cl_2+Ar)$  가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 박막의 식각률 및 전극물질인 Pt에 대한 PZT 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다.

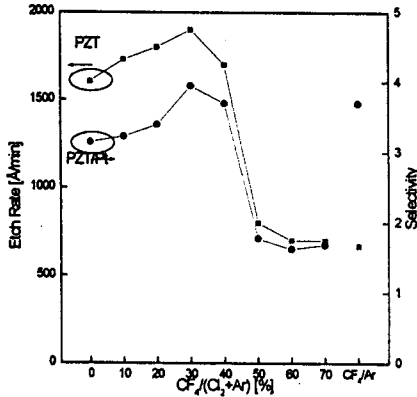


그림 1.(b)  $CF_4/(Cl_2+Ar)$ 의 혼합비에 따른 PZT 박막의 식각률 및 선택비

그림 1 (b)는  $CF_4/(Cl_2+Ar)$  가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 박막의 식각률 및 전극물질인 Pt에 대한 PZT 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 그림 1(b)에서 보는 바와 같이  $CF_4$  비율이 30%까지는 PZT 박막의 식각률이 증가하지만 그 이후로는 감소하는 것을 확인하였다. PZT 박막의 최대 식각률은  $(Cl_2+Ar)$  가스에  $CF_4$ 가스 30% 첨가의 혼합비 조건에서 1970 Å/min이었다. 이는  $CF_4$ 의 첨가에 따라  $Cl_2$ 와  $CF_4$  사이의 반응으로 인하여  $FCl$ 과  $Cl$  radical이 생성되어 식각률의 증가하지만 30%이상 첨가되면 오히려  $Cl$  radical의 감소를 초래하는 것으로 판단된다. 이때의 Pt에 대한 PZT 박막의 선택비는 3.95이었다.

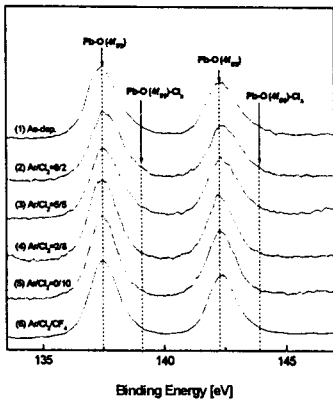


그림 2.(a) Pb 4f XPS narrow scan 스펙트럼

그림 2는 여러 가지 조건에서 식각된 PZT 박막들의 시료 표면층을 XPS로 분석하였다. 그림 2(a)는 다양한 식각 변수에 따른 Pb 4f 피크의 변화를 보이고 있다. Pb-O, Pb- $Cl_x$ 와 Pb는 137.4, 139.6, 136.8 eV의 결합 에너지를 가지고 있다.<sup>[5]</sup> 스펙트럼에서 Pb-O의 결합은 이온 충돌과 Cl 라디칼에 의하여 깨어지며, Pb-O 피크와 인접한 Pb- $Cl_x$  피크로 구성되어 나타나고 있다. Pb- $Cl_x$ 는 식각 과정에 PZT 표면에서 효과적인

으로 제거되므로 잔류량이 적어 peak의 변화에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 판단된다.

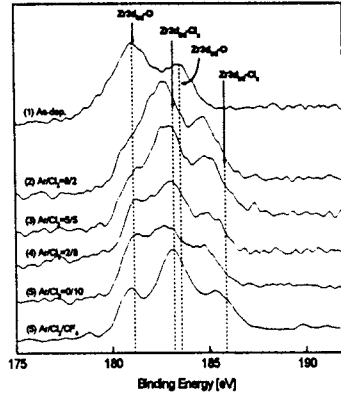


그림 2.(b) Zr 3d XPS narrow scan 스펙트럼

그림 2(b)에서 Zr 3d<sub>3/2</sub>와 Zr 3d<sub>5/2</sub>의 결합에너지는 181.1과 178.8 eV에서 나타나고, Zr 3d<sub>3/2</sub>-O와 Zr 3d<sub>5/2</sub>-O의 결합에너지는 181.2와 183.4 eV에서 나타나고 있다. Cl 라디칼에 의한 Zr 3d<sub>3/2</sub>- $Cl_x$ 와 Zr 3d<sub>5/2</sub>- $Cl_x$ 의 결합 에너지는 182.3과 184.5 eV에서 나타나고 있다.<sup>[5]</sup> 스펙트럼에서 보는 바와 같이 Zr- $Cl_x$  피크가 PZT 박막의 표면에 잔존하여 식각 전의 시편과는 상이한 모습을 보이고 있으며, 이러한 결과로 PZT 박막의 식각에서 식각률의 제한 요소로서 Zr- $Cl_x$ 이 작용함을 확인할 수 있었다.

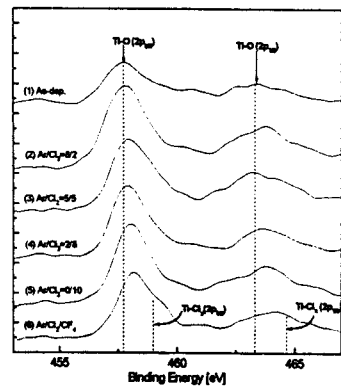


그림 2.(c) Ti 2p XPS narrow scan 스펙트럼

그림 2(c)에서 Ti 2p<sub>3/2</sub>와 Ti 2p<sub>1/2</sub>의 결합에너지는 454.1과 460.1 eV에서 나타나고, Ti 2p<sub>3/2</sub>-O와 Ti 2p<sub>1/2</sub>-O 결합에너지는 458.2와 463.6 eV에서 나타나고 있다.<sup>[5]</sup> Ti- $Cl_x$ 는 식각 과정에서 미량이 표면에 잔류하여 스펙트럼에 영향을 주고 있으며,  $TiO_xF_x$ 의 식각부산물에 의한 피크의 변화또한 관찰할 수 있다.

그림 3은 PZT 박막을 식각 공정된 후에 SIMS를 이용한 질량분석 하였다. 그림 3.(a)는  $Cl_2/Ar=8:2$  조건에서 식각된 PZT 박막의 SIMS를 이용한 질량분석을 한 결과이다. 식각된 PZT 박막의 표면에서  $TiCl_x$ ,  $ZrCl_x$  등의 식각 부산물이 발견되었으며, 이는 식각시 스퍼터링 효과에 의하여 제거되어지는 것으로 예상된다. 그림 3.(b)는  $Cl_2(80)/Ar(20)$ 에  $CF_4$  30%첨가 조건에서 식각된 PZT 박막의 SIMS를 이용한 질량

분석을 한 결과이다. 식각 된 PZT 박막의 표면에서  $TiF_x$ ,  $ZrF_x$  등의 식각 부산물이 발견되었다. 이는  $CF_4$ 의 첨가에 따라  $Cl_2$ 와  $CF_4$  사이에서의 반응으로 인하여  $FCl$ 과  $Cl$  radical이 생성되어 식각율의 증가를 야기할 뿐만 아니라  $F$  radical이 etchant로서 작용함을 예상할 수 있다. PZT 표면에 잔존하는  $TiF_x$ ,  $ZrF_x$  등은 식각시 스퍼터링 효과에 의하여 제거되어지는 것으로 예상된다.

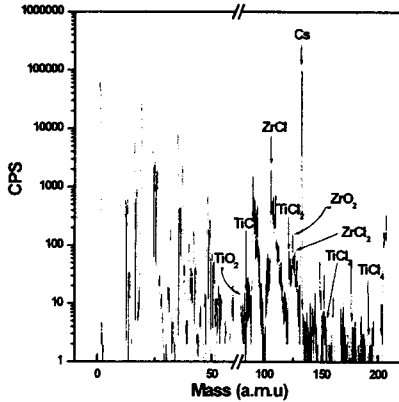


그림 3.(a)  $Cl_2/(Cl_2+Ar)=0.8$  조건에서 식각된 PZT 표면의 이온질량 분석

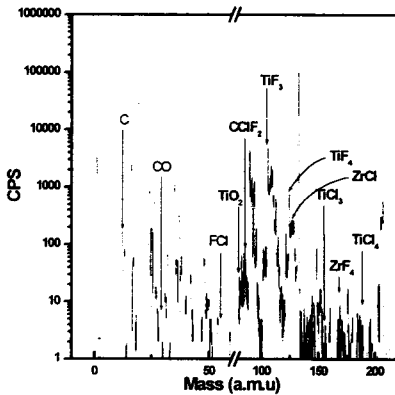


그림 3.(b)  $(Cl_2+Ar)=0.8$ 에  $CF_4$  30%첨가 조건에서 식각된 PZT 표면의 이온질량 분석

그림 4는 3분동안  $Cl_2(80\%)/Ar(20\%)$  플라즈마와  $(Cl_2+Ar)$  가스에  $CF_4$ 가스 30% 첨가된 플라즈마에서 식각된 경우의 단면사진이며, 이때의 profile은 약  $70^\circ$ 를 보이고 있다.

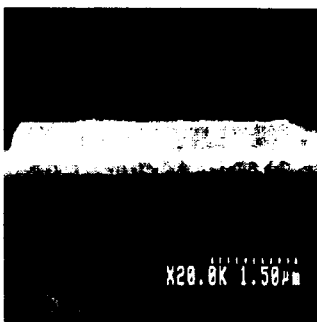


그림 4.(a)  $(Cl_2+Ar)=0.8$ 에서 식각된 PZT 박막의 SEM 단면 사진

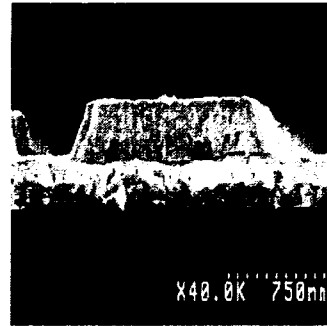


그림 4.(b)  $(Cl_2+Ar)=0.8$ 에  $CF_4$  30%첨가 조건에서 식각된 PZT 박막의 SEM 단면 사진

### 3. 결 론

본 연구에서는 PZT 박막을 Ar,  $Cl_2$ ,  $CF_4$ 의 가스 혼합비에 따라 ICP 장비에서 건식 식각.  $Cl_2(80\%)/Ar(20\%)$ 에서의 식각율은  $1600 \text{ \AA}/\text{min}$  이었으며,  $Cl_2(80\%)/Ar(20\%)$ 에  $CF_4(30\%)$ 첨가시의 식각율은  $1970 \text{ \AA}/\text{min}$ 을 나타내었다.  $Cl_2(80\%)/Ar(20\%)$ 에  $CF_4(30\%)$ 첨가시의 Pt와의 선택비는 3.95이었다. 본 연구의 결과를 통해서 PZT 박막의 식각은 fluorine에서 보다 chlorine에서 더 효율적이며, fluorine이 첨가되었을 경우 etchant의 증가를 유발하여 식각율을 높일 수 있다는 것을 확인하였다. 또한 식각 부산물로서 metal-chloride와 metal-fluoride가 표면에 잔존하는 것을 XPS분석을 통하여 확인하였으며 이를 제거하기 위해서는 Ar 이온에 의한 스퍼터링효과가 PZT 박막을 식각하는데 더욱 효과적임을 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.

### (참 고 문 헌)

- [1] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p.5187, 1994.
- [2] K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Watanabe, H. Aoki, Y. Miyasaka, and T. Kikkawa, IEDM Tech. Digest, p.823, 1991.
- [3] 안태현, 서용진, 김창일, 장의구, "고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구", 전기전자재료학회 논문지, 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", 전기전자재료학회 논문지, Vol.7, No.5, pp.369-375, 1994.
- [5] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, J. Chastain, Editors, p. 22, 40, 89.