

## Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 플라즈마에 Ar, O<sub>2</sub> 첨가에 따른 PZT 박막의 식각 손상 효과

### Reduce of Etching Damage of PZT Thin Films in Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> Plasma with addition of Ar and O<sub>2</sub>

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

#### Abstract

In this study, recovery of plasma etching damage in PZT thin film with additive gas and re-annealing after etching have been investigated. The PZT thin films were etched as a function of Cl<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> with addition of Ar and O<sub>2</sub> with inductively induced plasma. The etch rates of PZT thin films were 1450 Å/min at 30% additive Ar into (Cl<sub>2</sub>(80%)+CF<sub>4</sub> (20%)) and 1100 Å/min at 10% additive O<sub>2</sub> into C(Cl<sub>2</sub>(80%)+CF<sub>4</sub> (20%)). In order to recovery properties of PZT thin films after etching, the etched PZT thin films were re-annealed at various temperatures in at O<sub>2</sub> atmosphere. From the hysteresis curves, ferroelectrical properties are improved by O<sub>2</sub> re-annealing process. The improvement of ferroelectric behavior at annealed sample is consistent with the increase of the (100) and (200) PZT peaks revealed by x-ray diffraction (XRD). From x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, intensity of Pb-O, Zr-O and Ti-O peak are increased and the chemical residue peak is reduced by O<sub>2</sub> re-annealing. The ferroelectric behavior consistent with the dielectric nature of Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> is recovered by O<sub>2</sub> recombination during rapid thermal annealing process.

**Key Words** : PZT, Etch, Ferroelectric, Plasma, Damage

#### 1. 서 론

강유전체 메모리와 같은 비휘발성 메모리 소자는 차세대 메모리소 자로서 많은 각광을 받고 있다. 특히, 금속-강유전체-반도체 전계 효과 트랜지스터구조의 강유전체 메모리는 저소비 전력과 작은 메모리 크기, 비 파괴판독 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.[1,2]. 특히 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>는 페로브스카이트 형의 결정구조를 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.[3,4] 본 논문에서는 유도결합형 플라즈마를 이용하여 Ar/(Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>)와 O<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>)가스의 조성비 변화에 따라 PZT 박막을 식각하였으며, 그 식각 특성 및 식각시 발생하는 식각 손상에 관하여 분석하고 식각 손상을 회복하기 위하여 식각 후 conventional furnace를 이용하여 열처리를 하였으며 그 특성에 관하여 고찰하였다.

#### 2. 실험

본 실험에 사용된 기판은 0.85~1.15 Ω.cm의

중앙대학교  
(서울특별시 동작구 흑석동 221,  
Fax : 02-812-5681  
E-mail : cikim@cau.ac.kr)

비저항을 갖는 p형, 4인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 3000Å의 PZT 박막은 졸겔공(sol-gel)정에 의하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조 위에 준비되었다. Pb (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>[x=0.3] 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 식각에는 Ar/(Cl<sub>2</sub>(80%)+CF<sub>4</sub>(20%))와 O<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>(80%)+CF<sub>4</sub>(20%))를 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. 식각 손상을 회복하기 위하여 conventional furnace를 이용하여 600°C에서 30분간 산소분위기에서 열처리를 하였다. 식각률은 α-step을 이용하여 측정되었으며 강유전 특성은 Radiant사의 precision workstation이 이용되었다. 박막의 결정성의 변화를 확인하기 위해 XRD(Rigaku)가 사용되었다. VG Scientific사의 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

그림 1은 (Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>)에 Ar 과 O<sub>2</sub>의 첨가에 따라 식각된 PZT 박막의 식각율 및 전극물질인 Pt에 대한 PZT 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다.

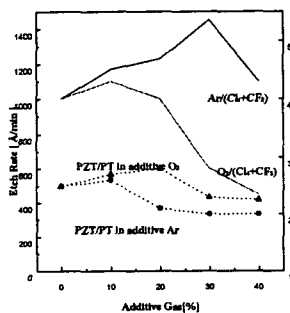


그림 1. (Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>)에 Ar 과 O<sub>2</sub>의 첨가에 따른 PZT 박막의 식각율 및 선택비.

Fig. 1. The etch rate and selectivity of PZT thin films with additive Ar and O<sub>2</sub> in (Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>).

이때 식각 조건은 rf 전력을 700 W, 직류 바이어

스 전압을 -200 V, 반응로의 압력을 15 mTorr, 총 가스유량을 50 sccm으로 하여 30 °C의 기판 온도에서 PZT 박막을 유도결합플라즈마를 이용하여 식각하였다. Ar 첨가에 따른 PZT 박막의 식각율은 그 비율이 30%까지는 증가하지만 그 이후로는 감소하는 것을 확인하였다. PZT 박막의 최대 식각율은 (Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>) 가스에 Ar가스 30% 첨가의 혼합비 조건에서 1450 Å/min이었다. 이는 비휘발성인 식각 부산물인 metal-fluoride 와 metal chloride 가 Ar 이온의 스퍼터링에 의하여 효과적으로 제거되어진 것으로 여겨진다 이때의 Pt에 대한 PZT 박막의 선택비는 2이었다. (Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>) 가스에 각각 Ar 과 O<sub>2</sub> 가스 20% 첨가의 혼합비 조건에서 식각된 PZT 박막의 강유전성을 조사하기 위하여 상부 전극으로 Pt를 1500 Å의 두께로 300µm의 지름으로 RF 스퍼터링을 통하여 증착하였다.

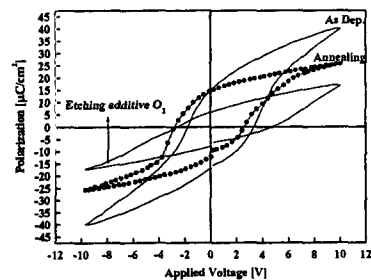


그림 2(a) Ar/(Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>) 가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 이력곡선.

Fig. 2(a) Hysteresis curve for PZT thin films etching in Ar/(Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>) plasma.

그림 2는 식각된 시료의 이력곡선과 annealing 후의 이력곡선을 나타내고 있다. 그림 2(a)는 Ar/(Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>)의 가스 비에서 식각 후 산소분위기에서 annealing 한 경우이며, 식각에 의하여 잔류분극 값이 감소하였고 그래프가 오른쪽으로 움직인 경향을 보이고 있다. Annealing 후에 이력곡선의 회복현상이 나타나지만 식각 전의 시편의 이력곡선에는 미치지 못한다. 이는 Ar 이온의 스퍼터링에 의하여 PZT 박막에 손상이 있었다는 것을 의미한다. 그림 2(b)는 O<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>)의 가스 비에서 식각 후 산소분위기에서 annealing 한 경우이며, 식각 후에도 이력곡선의 변화에 큰 영향을 주지 않으며, annealing을 통하여 식각 전 시편의 이력곡선에 근접하게 그 특성을 회복하고 있다.

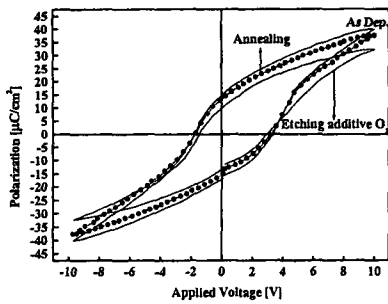


그림 2(b)  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 이력곡선.

Fig. 2(b) Hysteresis curve for PZT thin films etching in  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  plasma.

그림 3(a)는  $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 의 식각 조건에서의 PZT 박막의 결정구조의 변화를 보이고 있다. 식각 전의 PZT 박막은 다결정 구조를 보이고 있으며,  $Cl_2/CF_4$ 에  $Ar$  20%첨가에서 식각된 박막의 피크는 식각 전보다 현저히 감소하는 것을 볼 수 있으며 산소분위기에서 열처리 후 회복특성을 보이고 있으나 (100), (200)과 (211) 피크의 회복이 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있다.[5] 그림 3(b)에서  $Cl_2/CF_4$ 에  $O_2$  20%첨가에서 식각된 박막의 피크는 식각 전과 비교하여 미세한 차이만을 보이고 있으며 식각 후 annealing 시편의 피크는 식각 전의 모양과 동일하다.

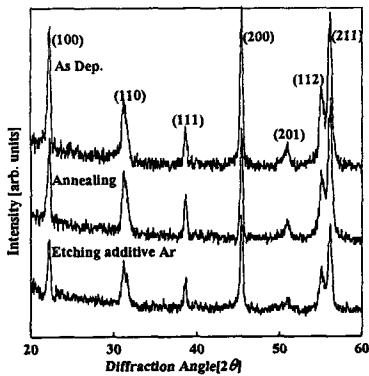


그림 3(a)  $Ar/(Cl_2+CF_4)$  가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 X 선 회절 패턴.

Fig. 3(a). X-ray diffraction pattern for for PZT thin films etching in  $Ar/(Cl_2+CF_4)$  plasma.

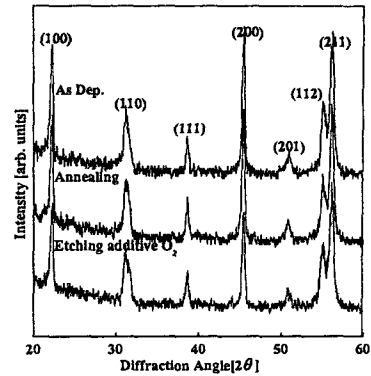


그림 3(b)  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 X 선 회절 패턴.

Fig. 3(b). X-ray diffraction pattern for for PZT thin films etching in  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  plasma.

그림 4는  $O_2$ 와  $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 의 식각 조건에 따른 PZT 박막의 표면층을 XPS로 분석하였다. 그림 4(a)와 (b)에서는  $Pb$  4f 피크의 변화를 보이고 있다.  $Pb-O$ ,  $Pb-Cl_x$ 와  $Pb$ 는 137.4, 139.6, 136.8 eV의 결합 에너지를 가지고 있다.[5] 스펙트럼 (2)~(3)에서  $Pb-O$ 의 결합은 이온 충돌과  $Cl$  라디칼에 의하여 깨어지며,  $Pb-O$  피크와 인접한  $Pb-Cl_x$  피크으로 구성되어 나타나고 있다.  $Pb-Cl_x$ 는 식각 과정에 PZT 표면에서 효과적으로 제거되므로 잔류량이 적어 peak의 변화에 큰 영향을 주지는 않는다.[3,6]

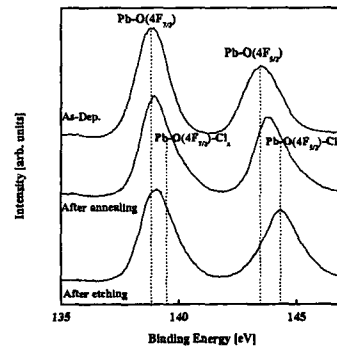


그림 4(a)  $Ar/(Cl_2+CF_4)$  가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의  $Pb$  4f XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4(a).  $Pb$  4f XPS narrow scan spectra for PZT thin films etching in  $Ar/(Cl_2+CF_4)$  plasma.

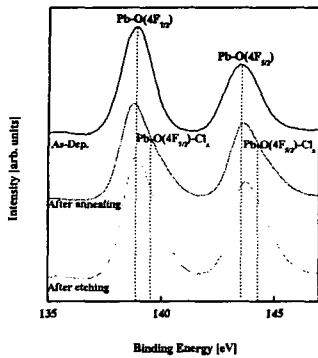


그림 4(b)  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 Pb 4f XPS narrow scan 스펙트럼.  
 Fig. 4(b). Pb 4f XPS narrow scan spectra for PZT thin films etching in  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  plasma.

그림 4(b)와 (c)에서는 Zr 3d  $3/2$ 와 Zr 3d  $5/2$ 의 결합에너지가 181.1과 178.8 eV에서 나타나고, Zr 3d  $3/2-O$ 와 Zr 3d  $5/2-O$ 의 결합에너지는 181.2와 183.4 eV에서 나타나고 있다. Cl 라디칼에 의한 Zr 3d  $3/2-Cl_x$ 와 Zr 3d  $5/2-Cl_x$ 의 결합 에너지는 182.3과 184.5 eV에서 나타나고 있다.[6] 그림 4(a)에서 식각 후 Zr-Cl<sub>x</sub> 피크가 PZT 박막의 표면에 잔존하여 식각 전의 시편과는 상이한 모습을 보이고 있으며, 열처리 이후에도 이러한 식각 부산물이 잔존한다. 그림 4(b)에서 식각 후에 식각 부산물이 발견되지만 열처리 후에 효과적으로 제거되어 지는 것을 볼 수 있다.

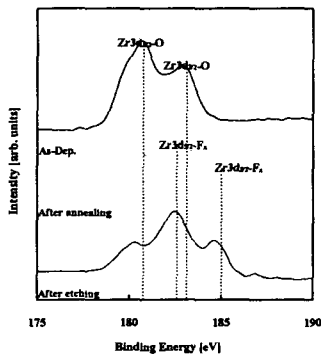


그림 4(c)  $Ar/(Cl_2+CF_4)$  가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 Zr 3d XPS narrow scan 스펙트럼.  
 Fig. 4(c). Zr 3d XPS narrow scan spectra for PZT thin films etching in  $Ar/(Cl_2+CF_4)$  plasma.

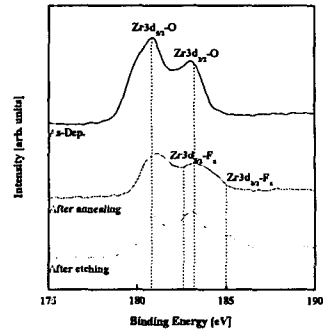


그림 4(d)  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 Zr 3d XPS narrow scan 스펙트럼.  
 Fig. 4(d). Zr 3d XPS narrow scan spectra for PZT thin films etching in  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  plasma.

그림 4(e)와 (f)에서는 Ti 2p  $3/2$ 와 Ti 2p  $1/2$ 의 결합에너지가 454.1과 460.1 eV에서 나타나고, Ti 2p  $3/2-O$ 와 Ti 2p  $1/2-O$  결합에너지는 458.2와 463.6 eV에서 나타나고 있다. Cl 라디칼에 의한 Zr 3d  $3/2-F_x$ 와 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 사려된다.[6]

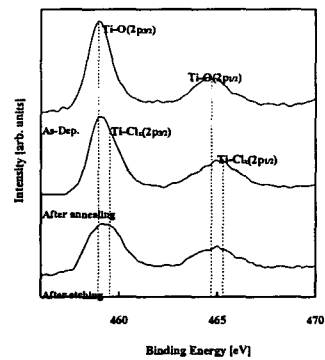


그림 4(e)  $Ar/(Cl_2+CF_4)$  가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 Ti 2p XPS narrow scan 스펙트럼.  
 Fig. 4(e). Ti 2p XPS narrow scan spectra for PZT thin films etching in  $Ar/(Cl_2+CF_4)$  plasma.

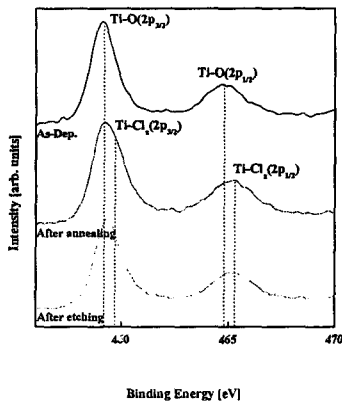


그림 4(f)  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  가스혼합에 따라 식각된 PZT 박막의 Ti 2p XPS narrow scan 스펙트럼.  
 Fig. 4(f). Ti 2p XPS narrow scan spectra for PZT thin films etching in  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  plasma.

#### 4. 결론

유도결합 플라즈마 시스템에서 PZT 박막의 플라즈마 식각 손상과 산소 분위기에서의 annealing을 통하여 강유전성의 회복에 관하여 연구하였다. 최대 식각율은  $(Cl_2+CF_4)$  가스에 Ar가스 30% 첨가의 혼합비 조건에서 1450 Å/min이었다. Ar/ $(Cl_2+CF_4)$  조건에서 식각 후에 이력곡선의 잔류분극이 심하게 감소하였으며, 이를 회복시키기 위하여 600°C 에서 산소 annealing을 실시하였다. Annealing 후에 이력곡선의 회복현상이 나타나지만 식각 전의 이력곡선과는 차이를 보이고 있다.  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  조건에서 식각 후에 이력곡선은 큰 변화를 보이지 않으며 annealing 후에 식각전의 이력곡선과 유사하게 회복되었다. XRD 분석에서  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  조건에서 식각 후 피크의 세기가 전체적으로 감소하였다. Annealing 후에 회복현상이 있었지만 (100), (200)과 (211)상은 그 회복정도가 상대적으로 미약하였다.  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  조건에서 식각된 시편의 경우 피크의 변화가 적으며 annealing 후에 식각 전과 유사하게 회복되었다. XPS 분석에서  $O_2/(Cl_2+CF_4)$  조건에서 식각 부산물이 Ar/ $(Cl_2+CF_4)$  조건에서 보다 작은 양이 남아 있으며 annealing 공정을 통하여 효과적으로 잔류물들을 제거되었다.

#### 감사의 글

이 연구는 시스템 직접 반도체 기반기술 개발사업 (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 FE Ts", Proc. IEEE International Symposium on Multiple -Valued Logic, pp. 30-35, 1999.
- 2] 김창일, 김동표, 민병준, "강유전체 및 전극 재료의 식각 기술 동향", 한국전기전자재료학회, Vol.13 No.4 ,pp.33, 2000.
- 3] 안태현, 서용진, 김창일, 장의구, " 고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구", 전기전자재료학회, Vol 13, No 3, pp.188-192, 2000.
- 4] W.Pan, C. L. Thio, and S. B. Desu, J. Mater. Res., Vol.13, 262, 1998
- 5] M. G. Kang, K. T. Kim, and C. I. Kim, Thin Solid Films. 24 Jul 2001 on publishing
- 6] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, J. Chastain, Editors, p. 22, 40, 89. 1992