

건식식각에 의한 PZT 박막의 플라즈마 손상 및 회복특성

Characteristics of Plasma Damage and Recover in PZT Films by Dry Etching

강명구, 김경태, 김동표, 김창일*

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

Abstract

We investigated the reduction of etching damage by additive O₂ in etching gas and recovery of etching damage by O₂ annealing. The PZT thin films were etched using additive Ar or O₂ into Cl₂/CF₄ gas mixing ratio of 8/2. In order to recover ferroelectric properties of PZT thin films after etching, the etched PZT thin films were annealed at 600 C in O₂ atmosphere for 10 min. The remanent polarization is decreased seriously and fatigue is accelerated in the PZT sample etched in Ar/(Cl₂+CF₄) plasma, whereas these characteristics are improved in O₂/(Cl₂+CF₄). From x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, the intensities of Pb-O, Zr-O and Ti-O peaks are changed and the etch byproducts such as metal chloride and metal fluoride are reduced by O₂ annealing. From electron probe micro analyzer (EPMA) and auger electron spectroscopy(AES), O₂ vacancy is observed after etching. In x-ray diffraction (XRD), the structure damage in the additive O₂ into Cl₂/CF₄ is reduced and the improvement of ferroelectric behavior at annealed sample is consistent with the increase of the (100) and (200) PZT peaks.

Key Words : PZT, Ferroelectric, Etching Damage

1. 서 론¹⁾

강유전체 메모리 (FRAM)와 같은 비휘발성 메모리 소자는 차세대 메모리소 자로서 많은 각광을 받고 있다. 특히, 금속-강유전체-반도체 전계 효과 트랜지스터구조 의 강유전체 메모리는 저소비 전력과 작은 메모리 크기, 비 파괴판독 특성 등의 장점으로 유망한 차세대 메모리로 많은 연구가 이루어지고 있다. Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), SrBi₂Ti₂O₉ (SBT), (Ba,Sr)TiO₃ (BST) 등의 다양한 강유전체 물질들이 MFSFET 구조의 게이트 유전물질로 연구되어 왔다.^{[1][2]} 특히 Pb(Zr,Ti)O₃는 페로브스카이트 형의 결정구조를 갖는 산화물 강유전체이며 상온에서 비교적 안정되게 큰 잔류분극이 얻

어지고 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/(Cl₂+CF₄)와 O₂/(Cl₂+CF₄)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 비저항을 갖는 p형, 4인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 3000Å의 PZT 박막은 졸겔공(sol-gel)정에 의하여 Pt/Ti/SiO₂ /Si 구조 위에 준비되었다. Pb (Zr_xTi_{1-x})O₃[x=0.3] 조성식에 따라 평량을 하였으며,

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

소결 시 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 $Ar/(Cl_2(80\%)+CF_4(20\%))$ 와 $O_2/(Cl_2(80\%)+CF_4(20\%))$ 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 ESCALA B 220 -IXL XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 장비를 이용하여 식각전후의 PZT 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al K α (1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

PZT 박막의 식각에는 (Cl_2+CF_4) 가스에 Ar 및 O_2 의 첨가하여 식각 공정을 수행하였으며, 최대 식각률은 (Cl_2+CF_4) 가스에 Ar가스 30% 첨가의 혼합비 조건에서 1450 Å/min이었다. 이는 비휘발성인 식각 부산물인 metal-fluoride 와 metal-chloride가 Ar 이온의 스퍼터링에 의하여 효과적으로 제거되어진 것으로 판단된다. (Cl_2+CF_4) 가스에 각각 Ar 과 O_2 가스 20% 첨가의 혼합비 조건에서 식각된 PZT 박막의 강유전성을 조사하기 위하여 상부 전극으로 Pt를 1500Å의 두께로 300 μ m의 지름으로 RF 스퍼터링을 통하여 증착하였다. 그림 1은 식각된 시료의 이력곡선과 annealing 후의 이력곡선을 나타내고 있다. 그림 1(a)는 $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 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 1(b)는 $O_2/(Cl_2+CF_4)$ 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.

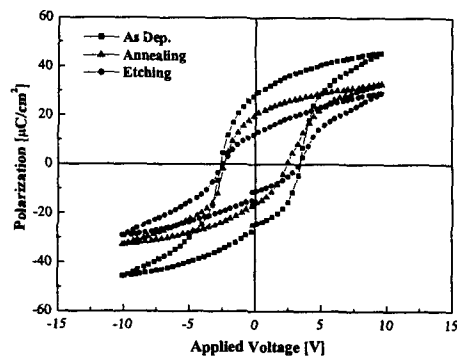


그림 1(a). $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 조건에서 식각된 PZT 박막의 이력곡선.

Fig. 1(a). Hysteresis curve for PZT thin films etching in $Ar/(Cl_2+CF_4)$ plasma.

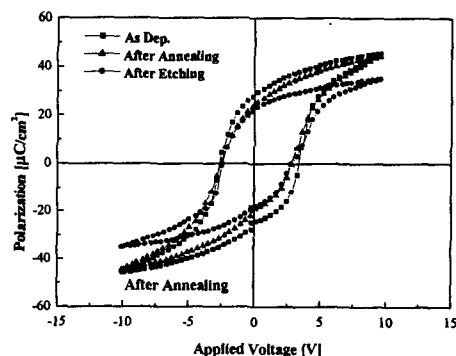


그림 1(b). $O_2/(Cl_2+CF_4)$ 조건에서 식각된 PZT 박막의 이력곡선.

Fig. 1(b). Hysteresis curve for PZT thin films etching in $O_2/(Cl_2+CF_4)$ plasma.

그림 2는 가스 조성에 따른 식각과 열처리 공정후의 피로특성을 나타내고 있다. $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 의 가스 비에서 식각하였을 경우 열처리 후에도 피로현상의 회복특성이 뚜렷하게 나타나지 않는 반면에 $O_2/(Cl_2+CF_4)$ 의 경우 식각이후의 피로특성이 식각 전의 상태와 유사하게 나타나며, 열처리를 통하여 식각전의 결과와 같은 특성을 보이고 있다. 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, $Cl_2(80\%)+CF_4(20\%)$ 에 Ar(20%)첨가에서 식각된 박막

의 피크는 식각 전보다 현저히 줄어드는 것을 볼 수 있으며 산소분위기에서 열처리 후 회복특성을 보이고 있으나 (100), (200)과 (211) 피크의 회복이 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있다.

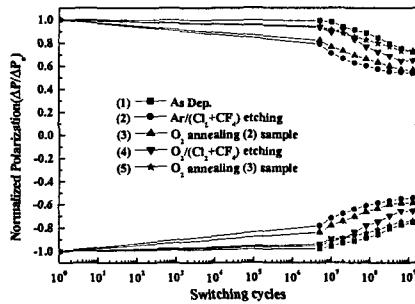


그림 2. 다양한 조건에서 식각된 PZT 박막의 피로 특성

Fig. 2. Fatigue characteristics of PZT thin films at various conditions.

그림 3(b)에서 $Cl_2(80\%)+CF_4(20\%)$ 에 $O_2(20\%)$ 첨가에서 식각된 박막의 피크는 식각 전과 비교하여 미세한 차이만을 보이고 있으며 식각 후 열처리된 시편의 피크는 식각 전의 모양과 동일하다.

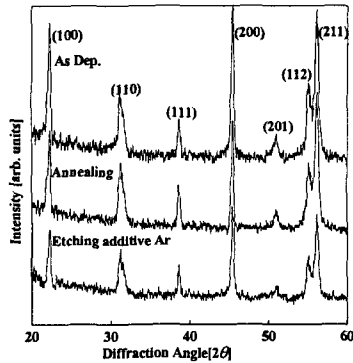


그림 3(a). $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 조건에서 식각된 PZT 박막의 X선 회절 패턴.

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

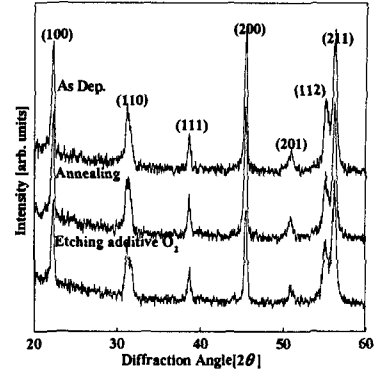


그림 3(b). $O_2/(Cl_2+CF_4)$ 조건에서 식각된 PZT 박막의 X선 회절 패턴..

Fig. 3(b). X-ray diffraction pattern 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 박막들의 표면층을 XPS로 분석하였다. Pb와 Ti의 경우 main etching by-product인 metal chloride가 volatile 함으로써 식각 시 효과적으로 PZT 표면에서 제거되고, F의 경우 PZT와의 표면 반응 보다는 Cl 반응종의 생성에 관여하며, 그 첨가량이 작아 peak의 변화에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 사료된다.

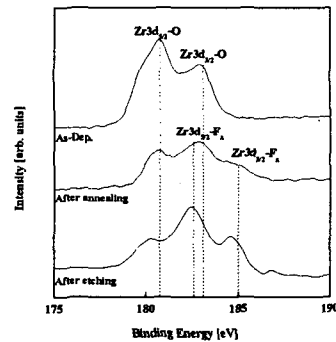


그림 4(a). $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 조건에서 식각된 PZT 박막의 Zr 3d XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4(a). Zr 3d XPS narrow scan spectra for PZT thin films etching in $Ar/(Cl_2+CF_4)$ plasma.

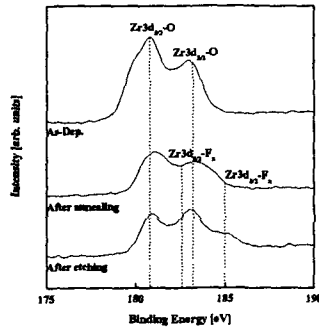


그림 4(b) $O_2/(Cl_2+CF_4)$ 조건에서 식각된 PZT 박막의 Zr 3d XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4(b). Zr 3d XPS narrow scan spectra for PZT thin films etching in $O_2/(Cl_2+CF_4)$ plasma..

그림 4(a)와 (b)에서는 Zr 3d_{3/2}와 Zr 3d_{5/2}의 결합 에너지가 181.1과 178.8 eV에서 나타나고, Zr 3d_{3/2}-O와 Zr 3d_{5/2}-O의 결합에너지는 181.2 와 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. 그림 4(a)에서 식각 후 Zr-Cl_x 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.

표 1. EPMA 표면분석에 의한 조건별 상대적 원소비.

Table 1. Relative atomic percentage of the various conditions with EPMA surface analysis.

	Elements					
	Pb	Zr	Ti	O	Cl	F
As Dep.	21.9	7.8	12.58	57.5	0	0
Ar/(Cl ₂ +CF ₄) etching	19.8	17.1	11.9	50	0.6	0.4
Annealing after Ar/(Cl ₂ +CF ₄) etching	19.1	16.55	11.04	52.9	0.4	0
O ₂ /(Cl ₂ +CF ₄) etching	16.3	19.1	11.1	53.4	0.096	0.016
Annealed after O ₂ /(Cl ₂ +CF ₄) etching	17.07	18	10	55	0.03	0

표 1에서는 식각조건과 식각 후 열처리에 따른 표

면의 상대적 원소 비를 나타내고 있다. Ar/(Cl₂+CF₄) 조건에서 산소의 결핍이 관찰되며 열처리 공정을 통하여도 산소의 보상이 미약하다. 이러한 산소의 결손이 피로현상을 가속시키는 것으로 사료된다. O₂/(Cl₂+CF₄)의 경우 식각후 다수의 산소 결핍이 관찰되지만 열처리 공정을 통하여 산소 보상이 이루어지며, Cl이나 F과 같은 식각 부산물이 효율적으로 제거되었다.

4. 결론

산소를 첨가하여 식각할 경우 식각율은 Ar 첨가한 경우 보다 8% 감소하지만, metal-fluoride 와 metal-chloride와 같은 식각부산물을 줄여주며 식각에 따른 산소결핍을 효율적으로 예방하여 피로현상을 감소시키는 것으로 판단된다, 산소가 첨가된 경우 energetic charged particles에 의한 분극 가능한 자구의 결손을 방지하여 잔류분극의 감소현상을 막아 주는 것으로 판단된다.

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] 안태현, 서용진, 김창일, 장의구, " 고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구", 전기전자재료학회, 13권, 3호, p.188, 2000.
- [2] W.Pan, C. L. Thio, and S. B. Desu, "Reactive ion etching damage to the electrical properties of ferroelectric thin films", J. Matter. Res., Vol.13, p.262, 1998.
- [3] 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(4), p.1373, 2000.
- [4] 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., A13(4), p. 2218, 1995.
- [5] J. Chastain, Editors, " Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", p. 22, 40, 89, 1992