

Inductively Coupled Plasma를 이용한 lead-zirconate-titanate 박막의 식각 손상 개선

임규태*, 김경태, 김동표, 김창일
중앙대학교*

The reduction of etching damage in lead-zirconate-titanate thin films using Inductively Coupled Plasma

Kyu-Tae Lim*, Kyoung-Tae Kim, Dong-Pyo Kim, Chang-II Kim
Chung-Ang University*

Abstract

In this work, we etched PZT films with various additive gases (O_2 and Ar) in Cl_2/CF_4 plasmas, while mixing ratio was fixed at 8/2. After the etching, the plasma induced damages are characterized in terms of hysteresis curves, leakage current, retention properties, and switching polarization. When the electrical properties of PZT etched in O_2 or Ar added Cl_2/CF_4 were compared, the value of remanent polarization in O_2 added Cl_2/CF_4 plasma is higher than that in Ar added plasma. The maximum etch rate of the PZT thin films was 145 nm/min for 30% Ar added Cl_2/CF_4 gas having mixing ratio of 8/2 and 110 nm/min for 10% O_2 added to that same gas mixture. In order to recover the ferroelectric properties of the PZT thin films after etching, we annealed the etched PZT thin films at 550°C in an O_2 atmosphere for 10 min. From the hysteresis curves, leakage current, retention property and switching polarization, the reduction of the etching damage and the recovery via the annealing was turned out to be more effective when O_2 was added to Cl_2/CF_4 than Ar. X-ray diffraction (XRD) showed that the structural damage was lower when O_2 was added to Cl_2/CF_4 . And the improvement in the ferroelectric properties of the annealed samples was consistent with the increased intensities of the (100) and the (200) PZT peaks.

Key Words : PZT, Ferroelectric, Etching, Damage, Fatigue

1. 서 론

강유전체 메모리 (FRAM)와 같은 비휘발성 메모리 소자는 차세대 메모리소 자로서 많은 각광을 받고 있다. 특히, 금속-강유전체-반도체 전계 효과 트랜지스터구조의 강유전체 메모리는 저소비 전력 과 작은 메모리 크기, 비 파괴판독 특성 등의 장점

으로 유망한 차세대 메모리로 많은 연구 가 이루어지고 있다. $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $SrBi_2Ti_2O_9$ (SBT), $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST) 등의 다양한 강유전체 물질들이 MFSFET 구조의 게이트 유전물질로 연구되어 왔다.[1,2] 특히 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 는 페로브스카이트 형의 결정구조를 갖는 산화물 강유전체이며 상온에서 비교적 안정되게 큰 잔류분극이 얻어지

고 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 Ar/(Cl₂+CF₄)와 O₂/(Cl₂+CF₄)가스의 조성비 변화에 따라 PZT 박막을 식각하였으며, 식각 후 누설 전류, 이력현상, 기억 특성 및 분극 피로 현상을 측정하여 플라즈마에 의해 발생한 식각 손상을 측정하였다. 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. 300 nm의 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 평판을 하였으며, 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 Cl₂/CF₄를 8/2로 고정한 뒤 Ar과 O₂를 첨가하여 식각하였으며, 이 때 각각의 공정 변수는 700 W의 rf 전력, -200 V의 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로 압력과 기판 온도를 30℃로 고정시켰다. 식각 손상을 회복하기 위하여 conventional furnace를 이용하여 550℃에서 10분간 산소분위기에서 열처리를 하였다. 식각률은 α-step을 이용하여 측정되었으며 강유전 특성은 RADIANT사의 precision workstation과 Hewlett-Packard사의 HP4156C parameter analyzer를 이용하였다. 박막의 결정성의 변화를 확인하기 위해 XRD(Rigaku)가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

PZT 박막은 Cl₂/CF₄의 혼합비를 8/2로 고정된 상태에서 Ar과 O₂를 첨가하여 식각 되었다. 최대 식각률은 Ar을 30% 첨가하였을 때 145 nm/min이었으며, 이 때의 Pt에 대한 선택비는 2.0이었다. 또 O₂를 10% 첨가하였을 때 최대 식각률 110

nm/min이었고, Pt에 대한 선택비는 2.7이었다. 그림 1에서 보여주듯이 Ar을 30%까지 증가할 때 까지 식각률은 증가하지만 40%이상 첨가함에 따라 식각률은 감소한다. 이는 Ar 이온충격이 metal-chlorides와 metal-fluorides와 같은 비 휘발성 식각 부산물을 효과적으로 제거한다고 사료된다. O₂를 소량 첨가하여 식각하였을 때 식각률과 선택비는 향상되었으나 O₂를 20% 이상 첨가함에 따라 식각률은 감소한다. 이는 O와 O₂가 CF_x와 Cl 반응종과 반응하여 F과 Cl과 같은 반응종을 감소시키기 때문이다.[5,6]

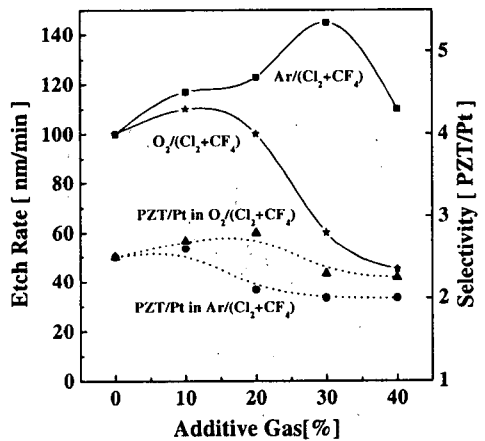


그림 1. Cl₂/CF₄ 플라즈마에 Ar 또는 O₂ 첨가량에 따른 PZT 박막의 식각률과 선택비.

그림 2(a)는 식각전과 Ar/(Cl₂+CF₄)의 가스 비에서 식각, 산소분위기에서 열처리 한 경우의 잔류분극 값을 측정하였다. 식각후에 잔류분극 값은 식각 전보다 현저히 감소하였고 오른쪽으로 이동된 경향을 보이고 있다. 열처리 후에 잔류분극값의 회복현상이 나타나지만 식각 전의 시편의 값에는 미치지 못한다. 이는 Ar 이온의 충격으로 PZT 박막에 손상이 있었다는 것을 의미한다. 그림 2(b)는 식각전과 O₂/(Cl₂+CF₄)의 가스 비에서 식각, 산소분위기에서 열처리 한 경우이며, 식각 후에도 이력곡선의 변화에 큰 영향을 주지 않으며, 열처리를 통하여 식각 전 박막의 이력곡선과 거의 흡사하게 회복하고 있다.

그림 3은 가스 조성에 따른 식각과 열처리 공정 후의 피로특성을 나타내고 있다. Ar/(Cl₂+CF₄)의

가스 비에서 식각한 경우 열처리 후에도 피로현상의 회복특성이 뚜렷하게 나타나지 않는 반면에 $O_2/(Cl_2+CF_4)$ 의 경우 식각이후의 피로특성이 식각전의 상태와 유사하게 나타나며, 열처리를 통하여 식각전의 결과와 같은 특성을 보이고 있다.

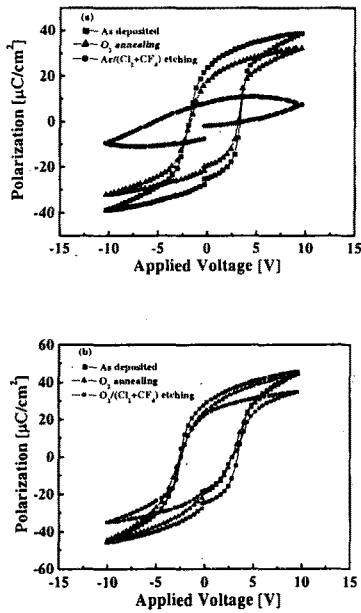


그림 2. $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 와 $O_2/(Cl_2+CF_4)$ 조건에서 식각된 PZT 박막의 이력곡선.

이는 Ar첨가의 경우 산소 vacancy의 증가 때문에 생성된 내부 필드가 domain switching을 막기 때문이다. 그러나 산소를 포함한 플라즈마와 후 열처리는 산소 vacancy를 보상할 수 있기 때문에 Ar 플라즈마보다 손상이 개선되었다고 사료된다.

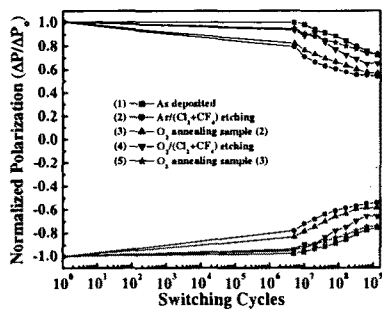


그림 3. 다양한 조건에서 식각된 PZT 박막의 피로특성

그림 4는 다양한 가스 조건에서 식각된 PZT 박막의 누설 전류 특성을 나타내고 있다. $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 의 가스 비에서 식각 하였을 경우 누설전류가 심각하게 증가하였으며, 열처리 후에도 누설전류의 회복특성이 뚜렷하게 나타나지 않는 반면에 $O_2/(Cl_2+CF_4)$ 의 경우 식각 이후의 누설전류가 약간 증가하고, 열처리를 통하여 식각 전의 값과 근접하게 회복되었다.

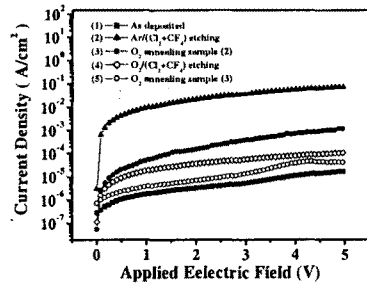


그림 4. 다양한 가스로 식각된 PZT 박막의 누설 전류 특성

이는 상부전극과 강유전체 계면에 축적된 전하들이 Schottky 장벽을 변화시킨 결과로 판단된다. 그러한 전하들은 계면 근처에서 PZT 박막의 입자 경계에서 포획되고, 높은 누설 전류를 야기시킨 것으로 사료된다.

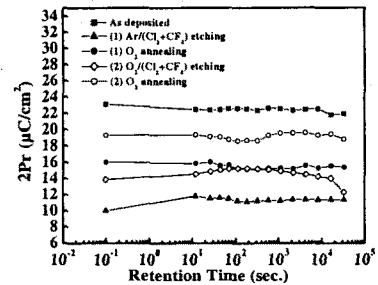


그림 5. 다양한 조건에서의 PZT 박막의 전하 보존능력

그림 5는 PZT 박막의 전하 보존 특성을 보여주고 있다. $Ar/(Cl_2+CF_4)$ 플라즈마로 식각된 PZT 박막은 3시간 후에 $2Pr$ 값의 심각한 감소를 보인다. 그러나 산소 분위기에서 $550^\circ C$ 로 10분 동안 열처리한 후에 보존능력은 약간 향상되었다. 산소를 포함한 플라즈마로 식각된 PZT 박막의 보존능력은 Ar을 포함한 플라즈마에서 식각된 시료보다 좋은

보존능력을 보여준다.

그림 6(a)는 Ar/(Cl₂+CF₄)의 식각 조건에서의 PZT 박막의 결정구조의 변화를 보이고 있다. 식각 전의 PZT 박막은 perovskite 상과 다결정 구조를 보이고 있으며, Ar 첨가에서 식각된 박막의 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.

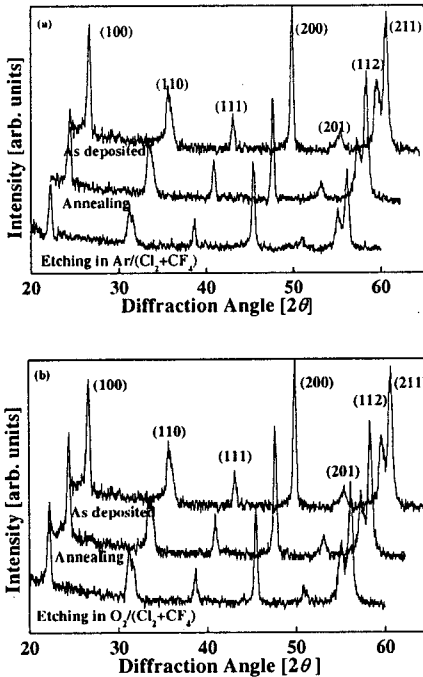


그림 6. 다양한 조건에서의 PZT 박막의 구조변화

그림 6(b)에서 O₂ 첨가에서 식각된 박막의 피크는 식각 전과 비교하여 미세한 차이만을 보이고 있으며 식각 후 열처리된 시편의 피크는 식각 전의 모양과 거의 흡사하다. 이는 Ar 이온보다 O₂⁺와 O⁺ 이온의 질량이 적기 때문이라고 판단된다.[7]

4. 결론

산소를 첨가하여 식각할 경우 식각율은 Ar 첨가한 경우 보다 8% 감소하지만, metal-fluoride 와 metal-chloride와 같은 식각 부산물을 줄여주며 식각에 따른 산소결핍을 효율적으로 예방하여 피로 현상을 감소시키는 것으로 판단된다. 산소가 첨가된 경우 energetic charged particles에 의한 분극

가능한 자구의 결손을 방지하여 잔류분극의 감소 현상을 막아 주는 것으로 판단된다. 식각 시 상부 전극과 강유전체 계면에 축적된 전하들이 Schottky 장벽을 변화시킨 결과로 판단된다. 그러한 전하들은 계면 근처에서 PZT 박막의 입자경계에서 포획되고, 높은 누설 전류를 야기 시킨 것으로 사료된다.

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. 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, Part 1, p. 1408, 2001.
- [6] J. W. Kim, Y. C. Kim, and W. J. Lee, “Reactive ion etching mechanism of plasma enhanced chemically vapor deposited aluminum oxide film in CF₄/O₂ plasma”, J. Appl. Phys. Vol. 78, p. 2045, 1995.
- [7] W. J. Lee, C. R. Cho, S. H. Kim, I. K. You, and B. W. Kim, “Etching Behavior and Damage Recovery of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, Part 2, p. 1428, 1999.