

고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구

Studies on the etching characteristics of PZT thin films using inductively coupled plasma

안태현*, 서용진**, 김창일*, 장의구*

Tae-Hyun An*, Yong-Jin Seo**, Chang-Il Kim*, Eui-Goo Chang*

Abstract

In this study, PZT etching was performed using planar inductively coupled Ar/Cl₂/BCl₃ plasma. The etch rate of PZT film was 2450 Å/min at Ar(20)/BCl₃(80) gas mixing ratio and substrate temperature of 80 °C. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) analysis for film composition of etched PZT surface was utilized. The chemical bond of PbO is broken by ion bombardment and Cl radical, and the peak of metal Pb in a Pb 4f narrow scan begins to appear upon etching. As increasing additive BCl₃ content, the relative content of oxygen decreases rapidly, in contrast with etch rate of PZT thin film. So, we thought that the etch rate of PZT thin film increased because abundant B and BCl radicals made volatile oxy-compound such as B_xO_y and/or BClO_x bond. We achieved etch profile of about 80° at Ar(20)/BCl₃(80) gas mixing condition and substrate temperature of 80 °C.

Key Words(중요용어) : Etching (식각), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS : X-선 광전자 분광기), Radical (라디칼), Volatile (휘발성), Compound (화합물)

1. 서론

PZT 박막은 강유전성, 초전성, 압전성 등의 전기적 특성을 갖기 때문에 비휘발성 메모리, 액추에이터, 초음파 모터, 적외선 센서등에 많이 사용되어져 왔다.^[1] 특히 큰 잔류분극과 고유전율을 가지며, 항전계(coercive field)가 작기 때문에 고집적 메모리 소자의 축적 커패시터 유전물질로 각광을 받고 있으며,^[2-3] 소자의 고집적화를 위해서 미세 패턴 식각 기술 개발의 필요성이 대두되었고, 많은 연구가 수행되어졌다. 또한 식각 메카니즘으로 큰 에너지를 가진 이온이 충돌하여 PZT 내에 있는 각 원자들의 화학결합을 깨고 반응성이 좋은 라디칼은 결합이 깨어진 각 원자들과 화학적 반응을 하

여 volatile한 생성물이 만들어진다고 알려져 있다.^[4] 화학반응에 있어서 온도는 민감한 변수이나 기판온도 변화에 따른 PZT 박막의 식각 특성에 관한 연구는 거의 수행되지 않았다. 따라서 본 논문에서는 유도결합형 플라즈마를 이용하여 Ar(20)/Cl₂/BCl₃ 가스의 조성비 및 기판온도 변화에 따라 PZT 박막을 식각하였고, 그 식각 특성을 분석하기 위하여 식각속도, 식각 선택비, 식각후 단면 프로파일을 조사하였다. 또한 식각 매카니즘을 규명하기 위하여 optical emission spectroscopy (OES)와 Langmuir probe을 이용하여 라디칼의 세기와 이온 전류밀도를 측정하였으며, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 식각후 PZT 박막 표면의 화학적인 결합상태를 분석하였다.

2. 실험

PZT 박막은 졸-겔 법을 이용하여 /Pt/Ti/SiO₂/Si 위에 3000 Å을 증착하였으며, 출발물로는 Lead- acetate tri-

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울특별시 동작구 흑석동 221)
FAX : 02-821-9651 E-mail : cikum@cau.ac.kr
** : 대동대학교 전기전자공학부
1999년 12월 6일 접수, 2000년 2월 15일 심사완료

hydrate $[(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O]$, Zirconium n-propoxide $[Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$, Titanium iso-propoxide $[Ti(OCH(CH_3)_2)_4]$ 의 용매로는 Ethylen glychol의 일종인 2-Methoxyethanol을 사용하였다. PZT stock solution을 기판위에 떨어뜨리고 3500 rpm으로 30초동안 회전시켰으며, 이를 반복하여 3000 Å을 증착하였다. 코팅된 PZT는 650 °C에서 1시간동안 열 처리하여 페로브스카이트(perovskite)상의 결정을 형성하였다. 하부전극으로 Pt를 마그네트론 스퍼터링으로 1000 Å을 증착하였고(Varian 3180 dc 스퍼터링 시스템), Ti를 SiO₂와 Pt의 접착력을 강화하기 위하여 1000 Å 증착하였다. 패턴 시료는 일반적 방법으로 PR 패터닝 하였으며, PR의 두께는 1.2 μm로 하였다. 공정 챔버 위쪽에 위치한 평판 구리코일에 13.56 MHz의 rf 소스 파워를 인가했으며, dc-바이어스를 조절하기 위해 별도의 13.56 MHz 파워를 하부전극에 인가했다. 유도결합형 플라즈마(ICP)를 사용하여 Ar/Cl₂/BCl₃의 다양한 가스 조합에서 기판온도를 20 °C에서 80 °C까지 변화시키면서 식각하였으며, 나머지 공정변수인 소스 파워는 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 반응로의 압력은 20 mTorr로 고정하였다. 식각가스의 조합은 Ar(20 %)으로 고정하고 Cl₂과 BCl₃의 혼합비를 조절하면서 식각하였다. Langmuir probe를 반응로의 중심부에 놓고 -40 V까지 스캔하면서 가스조건에 따라 이온전류밀도를 측정하였으며, OES(SC Tech. PCM 402)를 이용하여 Cl, B, BCl의 라디칼의 세기를 측정하였다. 식각선택비를 조사하기 위해 PZT와 같은 식각 조건에서 Pt와 PR을 식각하였다. 식각속도는 1분간 식각한 다음 α-step을 이용하여 단차를 측정하여 얻었다. 식각 프로파일은 SEM(Hitachi S-800 system)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

기판 온도 변화에 따른 식각특성과 Ar/Cl₂/BCl₃의 가스 조성비율에 따라 PZT의 식각 특성을 조사하기 위하여 기판 온도를 20 °C부터 80 °C까지 변화시키면서 식각속도를 조사하였다. 그림 1은 기판온도가 20 °C, 50 °C 및 80 °C에서 BCl₃ 가스 첨가량에 따른 PZT 식각속도를 나타낸 것이다. 이때 소스파워는 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 반응로의 압력은 20 mTorr로 고정하였다. BCl₃ 가스가 증가함에 따라 PZT 식각속도가 증가하고 있으며, 기판온도가 20 °C 일 때는 거의 선형적인 증가를 보이고 있다. 그러나 50 °C와 80 °C에서는 BCl₃ 량이 20 %까지는 급격한 식각속도를 보이나 BCl₃ 량이 20%이상에서는 완만한 증가를 나타낸다.

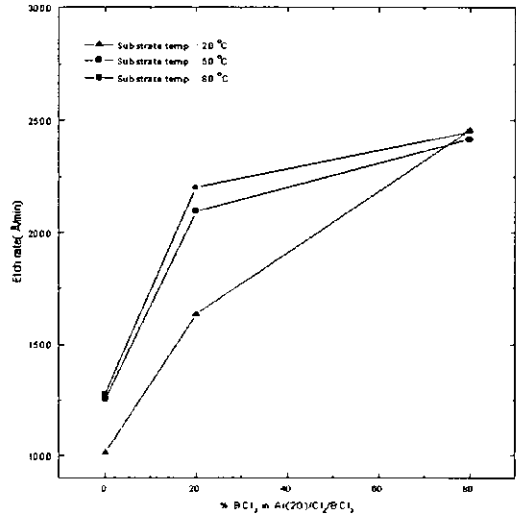


그림 1. Ar(20)/Cl₂/BCl₃ 혼합비 및 기판온도변화에 따라 PZT 박막의 식각속도

Fig. 1. The etch rate of PZT thin film as function of Ar(20)/Cl₂/BCl₃ gas mixing ratio and substrate temperature

또한 BCl₃ 첨가량이 80 %일때는 온도의 의존성이 나타나지 않았다. 이는 BCl₃가 상온에서 응결하므로 공정 반응로까지 이어지는 가스관에 정온 코일을 감아주기 때문에 많은 량의 BCl₃가 첨가 될 때는 온도 변화에 따른 식각속도는 거의 비슷하게 나타난 것으로 생각한다. Cl₂/BCl₃ 가스의 조합이 PZT 식각속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 각 가스 조합에 따른 플라즈마 특성 변화를 조사하였다.

그림 2는 Langmuir probe와 OES를 사용하여, 식각 가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 이온 전류밀도와 라디칼의 변화를 나타낸 것이다. 이온 전류밀도는 플라즈마 내의 양이온의 밀도로 측정하였고, OES를 이용하여 Cl, B, BCl의 라디칼 세기를 측정하였다. 그림 2를 보면, 이온 전류밀도는 Ar/Cl₂에서 가장 크며, BCl₃의 첨가량이 증가할수록 이온전류밀도는 단조롭게 감소하였다. 이는 Ar/Cl₂가 Ar/BCl₃ 보다 이온의 생성이 용이함을 의미한다. 한편 BCl₃가 20 %에서 Cl 라디칼은 최대였으나 BCl₃ 가스의 첨가량이 증가할수록 Cl 라디칼은 완만하게 감소하는 것으로 보아 Ar/BCl₃에서도 상당량의 Cl 라디칼이 생성됨을 알 수 있다. BCl₃ 가스의 첨가량이 증가할 때, BCl 라디칼은 급격한 증가를 보이나 B 라디칼은 완만한 증가를 보인다. BCl₃의 첨가량이 적은 조건에서 이온전류밀도와 Cl 라디칼이 많음에도 불구하고 식각속도가 낮으며, B과 BCl의 라디칼이 많은

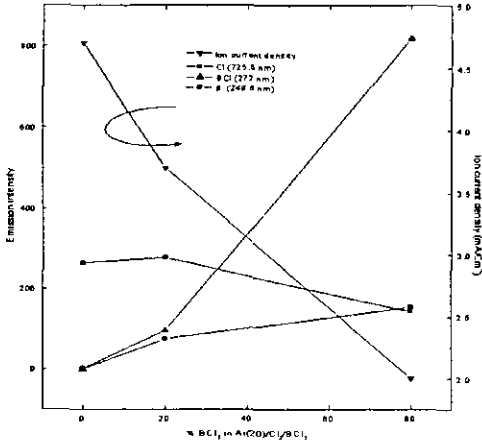


그림 2. BCl₃ 첨가량에 따른 라디칼과 이온 전류 밀도
Fig. 2. The radical intensity and ion current density as function of additive contents of BCl₃

Ar/BCl₃ 조건에서 식각속도가 높은 이유를 알아보기 위하여 XPS 분석을 실시하였다.

표 1은 Ar(20)/Cl₂/BCl₃ 가스의 여러 가지 혼합비에 따라 식각 전·후 PZT 박막표면에서 XPS 분석을 통하여 Pb, Zr, Ti, O, Cl, B의 relative atomic percentage를 나타내었다. Ar/Cl₂ 조건에서 Pb의 양이 급격하게 감소하고 BCl₃를 20% 첨가시 Pb는 최소의 검출량을 보이지만, BCl₃의 첨가량을 더욱 증가함에 따라 Pb는 Ar/Cl₂ 조건에서 검출된 양보다도 증가하는 경향을 보인다. 이는 PbO가 이온에 의해 쉽게 깨지고 Cl 라디칼에 의해 휘발성 물질로 만들어지기 때문으로 그림 2의 결과에서처럼 이온 전류밀도와 Cl 라디칼로 Pb의 증·감을 유추할 수 있다. Zr과 Ti도 BCl₃의 20% 첨가조건에서 최소의 검출 양을 보이고 있으며, Ar/BCl₃ 조건에서는 Ar/Cl₂ 조건에서보다 검출 양이 오히려 감소하고 있다. 한편 Ar/Cl₂ 조건에서는 산소(O)의 양이 약간의 증가를 보이나 BCl₃ 첨가량이 증가할수록 급격한 감소를 보인다. BCl₃의 증가에 따라, 그림 1에서 식각속도가 올라가고, 그림 2에서 B와 BCl의 라디칼이 증가하며, 또한 표 1과 같이 O의 양이 감소하는 것으로부터, B와 BCl의 라디칼이 O와 결합하여 휘발성 B_xO_y 그리고/또는 BClO_x가 생성되어 metallic Pb, Zr, Ti를 표면으로 많이 노출시켜 Cl 라디칼과 결합할 수 있기 때문에 식각속도가 높아진다고 생각한다.

그림 3은 PZT 대 PR과 Pt의 식각 선택비를 기판온도 및 식각 가스의 변화에 따라 보이고 있다. BCl₃의 첨가량이 증가할수록 PZT대 PR과 Pt의 선택비는 증가하고 있으며,

표 1. BCl₃ 첨가량 변화에 따라 식각된 PZT 박막 표면에서 relative atomic percentage
Table 1. Relative atomic percentage of the etched PZT film as a function of BCl₃ gas mixing ratio

Elements Mixing ratio	Pb	Zr	Ti	O	C	B
As-deposited	15	13	4.4	67	0	0
Ar/Cl ₂ (20/80)	5.1	13.7	5.9	69.8	5.5	0
Ar/Cl ₂ /BCl ₃ (20/60/20)	4.2	3.2	3.3	43.3	2.3	43.7
Ar/BCl ₃ (20/80)	5.7	3.6	3.8	32.4	1	53.5

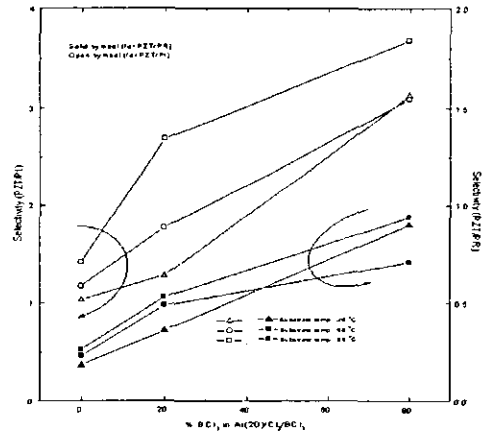
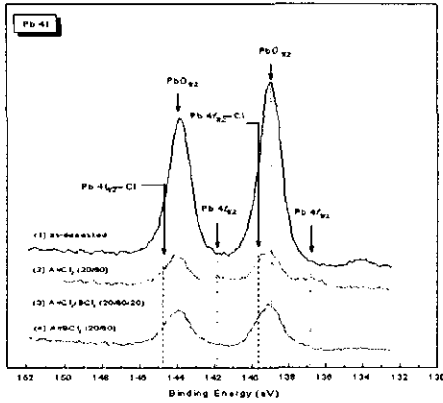


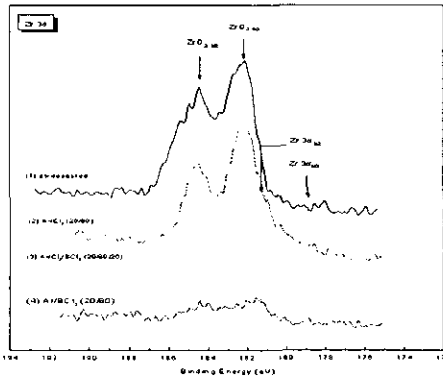
그림 3. Ar(20)/Cl₂/BCl₃ 혼합비 및 기판온도변화에 따라 PZT대 PR과 Pt의 선택비
Fig. 3. The selectivity of PZT to PR and Pt as function of Ar(20)/Cl₂/BCl₃ gas mixing ratio and substrate temperature

PZT/PR의 선택비는 BCl₃의 첨가량이 45% 이하에서는 기판온도에 비례하지만 45% 이상에서는 기판온도에 독립적인 특성을 보이고 있다. 이는 식각속도 특성에서와 같이 정온 코일에 의해 BCl₃ 가스가 가열되었기 때문으로 판단된다. 또한 PZT/Pt의 식각 선택비는 BCl₃의 첨가량이 70% 이상에서 온도의 의존성을 잃었다.

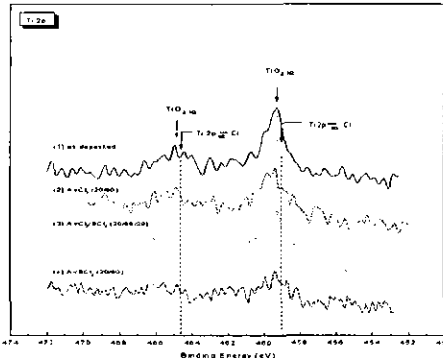
이는 Pt가 화학적 식각 보다는 스퍼터링에 의해 주로 식각



(a) Pb 4f



(b) Zr 3d



(c) Ti 2p

이 되기 때문에 가열된 BCl₃의 영향을 적게 받는 것으로 생각한다. Ar/BCl₃인 조건에서 PZT대 PR과 Pt의 선택비는 각각 0.9와 3.9이었다.

그림 4(a)는 Ar/Cl₂/BCl₃의 가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 표면에서 Pb 4f narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다.

그림 4(a)를 보면, PbO, PbCl_x, Pb의 피크를 보여주고 있다. Pb 4f_{7/2}와 Pb 4f_{5/2}가 doublet으로 형성되기 때문에 PbO의 스펙트럼도 doublet으로 형성되며, 결합에너지는 138.9 eV와 143.8 eV에서 피크가 나타났다. 또한 PbCl_x와 Pb 4f_{7/2}의 결합에너지의 피크가 각각 139.6 eV와 136.8 eV에서 나타났다. Ar/Cl₂조건에서는 PbO의 피크가 급격히 줄어들고 있으며, metallic Pb의 피크가 최대로 나타나고 있다. 이는 PbO의 결합이 이온 충돌과 Cl 라디칼에 의해 쉽게 깨지기 때문이다. BCl₃ 가스가 첨가됨에 따라 PbO의 피크도 증가하고 있다. 이는 그림 2에서의 이온 밀도의 결과와 표 1의 relative atomic percentage의 결과와도 동일한 결과를 나타낸다.

그림 4(b)는 Ar/Cl₂/BCl₃의 가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 표면에서 Zr 3d narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4(b)에서 Zr 3d 스펙트럼에서는 Zr 3d_{5/2}와 Zr 3d_{3/2}가 doublet으로 형성되며, 이들은 각각 178.9 eV와 181.3 eV의 결합 에너지에서 검출된다.¹⁵⁾ Ar/Cl₂ 가스 조건에서 ZrO₂ 피크의 크기가 as-deposited 시료의 피크보다 크다. 이는 Ar/Cl₂의 조건에서 ZrO₂의 결합이 잘 깨지지 않는다는 증거다. 따라서 Ar/Cl₂ 조건에서 PZT박막을 식각한다면 ZrO₂에 의해 식각속도가 결정되어질 것이다. 그러나 BCl₃의 첨가량이 증가할수록 ZrO₂의 피크가 거의 사라지고 있다. 따라서 BCl₃ 가스가 ZrO₂를 용이하게 분해하는 것으로 판단되며, BCl₃의 첨가에 의해서 PZT 박막의 식각속도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단되어진다.

그림 4(c)는 Ar/Cl₂/BCl₃의 가스 혼합비변화에 따라 식각된 PZT 표면에서 Ti 2p narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4(c)를 살펴보면, TiO₂와 Ti 2p의 결합에너지는 각각 459.2 eV와 454.1 eV에서 검출되었다. 식각 가스 혼합비에 따른 TiO₂의 피크의 크기는 큰 변화를 나타내지 않았다. 특히 BCl₃의 첨가량에 대해서도 큰 변화가 없는 것을 보아 TiO₂는 Ar/BCl₃의 가스조건에서 PZT 식각속도를 결정하는 물질로 생각되어진다.

그림 5는 Ar/BCl₃ 가스조건과 기판온도 80 °C에서 식각한 후 SEM 단면사진이다. 그림 5에서 식각 프로파일은 약 80°로 양호하며, 이때 소스 파워, 바이어스 전압, 반응로 압력은 각각 500 W, -300 V, 20 mTorr에서 수행하였다.

그림 4. Ar(20)/Cl₂/BCl₃ 혼합비 변화에 따라 식각된 PZT 표면에서 (a) Pb 4f, (b) Zr 3d, (c) Ti 2p narrow scan 스펙트럼
Fig. 4. (a) Pb 4f, (b) Zr 3d, (c) Ti 2p narrow scan spectra as function of Ar(20)/Cl₂/BCl₃ gas mixing ratio at etched PZT surface



그림 5. Ar/BCl₃ 조건과 기판온도 80 ℃에서 식각된 PZT 박막의 SEM 단면사진
 Fig. 5. Cross-sectional SEM micrograph of etched PZT thin film in condition of Ar/BCl₃ gas mixing and 80 ℃ of substrate temperature

4. 결 론

본 연구에서는 ICP 장비를 이용하여 Ar/Cl₂/BCl₃ 플라즈마에서 PZT 식각을 수행하였다. Ar(20)/BCl₃(80)의 가스 조건, 기판온도는 80 ℃, 소스 파워 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 반응로 압력 20 mTorr에서 PZT대 PR과 Pt의 식각 선택비는 각각 0.9, 3.9를 얻었고, 식각속도는 2450 Å/min을 얻었다. BCl₃의 첨가량이 증가할수록 온도와 식각속도는 의존성이 없어졌지만, 식각속도는 증가하였다. 이는 B와 BCl₃의 라디칼이 O와 결합하여 B₂O₃ 그리고/또는 BClO_x의 휘발성 물질을 생성하여 metallic Pb, Zr, Ti가 표면으로 많이 노출되어 Cl 라디칼과 결합이 용이하기 때문에 식각속도가 증가한다고 판단된다. 또한 Ar(20)/BCl₃(80) 가스조건과 80 ℃의 기판온도에서 식각된 PZT 박막은 80° 이상의 식각 프로파일을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 1999학년도 중앙대학교 학술연구비 지원에 의한 것임

참 고 문 헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, 1971.
- [2] D. J. Jung, N. S. Kang, S. Y. Lee, B. J. Koo, J. W. Lee, J. H. Park, Y. S. Chun, M. H. Lee, B. G. Jeon, T. E. Shin, and C. G. Hwang, "A 1T/1C ferroelectric RAM using a double-level metal process for highly scalable nonvolatile memory", Dig. Tech. Papers Symp. VLSI Tech., pp. 139-140, 1997.
- [3] T. Yamazaki, K. Jnoue, H. Miyazawa, M. Nakamura, N. Sashida, R. Satomi, A. Kerry, Y. Katoh, H. Noshiro, K. Takai, R. Shinohara.