

PZT(53/47) 박막의 식각 및 전기적 특성에 관한 연구

A study on the Etching and electrical Properties of PZT Thin Films

김 경 태*, 이 성 갑**, 이 영 희***, 김 창 일*

(Kyoung-Tae Kim*, Sung-Gap Lee**, Young-Hie Lee***, Chang-Il Kim*)

Abstract

The effect of excess Pb contents on the etching of PZT thin films and their electrical properties has been investigated. Ferroelectric PZT(53/47) thin films were prepared by the metal alkoxide-based Sol-Gel method, in which they were spin-coating on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate using the PZT(53/47) stock solutions with various excess Pb contents. Etching of PZT film 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.

Key Words(중요용어) : FRAM, Dielectric, PZT, Sol-Gel method, Etching

1. 서론

강유전체 물질은 지금까지 메모리 제조공정에 사용된 SiO₂, Si₃N₄, Ta₂O₅ 와는 달리 분극반전과 그 히스테리시스 특성을 갖고 있다. SrTiO₃, (Ba,Sr)TiO₃ 및 Pb(Zr,Ti)O₃와 같은 강유전체 물질들을 비휘발성 메모리 소자 또는 DRAM용 전하축적 물질로 응용하기 위해 많은 연구가 진행되어지고 있으며, 또한 메모리 외에도 적용분야가 광범위하여 전세계적으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 PZT 박막은 Zr과 Ti의 조성비에 따라 강유전성, 초전성 및 압전성 등의 다양한 전기적 특성을 나타내

기 때문에 비휘발성 메모리 소자, 적외선 센서, 액츄에이터, 초음파 모터등에 많이 사용되어져 왔다. 각광을 받고 있으며, 소자의 고집적화를 위해 미세 패턴 식각기술의 필요성 증대 및 이에 대한 많은 연구가 수행되어졌다.¹ 또한 큰 잔류분극과 높은 유전율 및 낮은 항전계특성으로 인해 고집적 비휘발성 메모리 소자용 전하 축적 커패시터 물질로 각광을 받고 있으며, 소자의 고집적화를 위해 미세 패턴 식각기술의 필요성 증대 및 이에 대한 많은 연구가 수행되어졌다.² 또한 PZT 박막의 식각 메카니즘으로 큰 에너지를 가진 이온이 충돌하여 PZT내에 있는 각 원자들의 화학결합을 깨고 반응성이 좋은 라디칼이 결합이 깨어진 각 원자들과 화학적 반응을 하여 휘발성의 생성물이 만들어진다고 알려져 있다.³ 일반적으로 PZT 박막은 시편의 소결과정중 Pb의 휘발을 보상하기 위해 과잉의 Pb를 첨가한다. 그러나 현재 PZT 박막의 식각에 따른 연구는 기본조성을 중심으

*중앙대학교 전기전자공학부

연락처 (E-mail: kkt5648@hanmail.net)

**서남대학교 전기전자공학부

***광운대학교 전자재료공학과

로 하여 Zr과 Ti의 조성비에 따른 연구가 주류를 이루고 있으며, 과잉 Pb의 첨가에 따른 식각특성에 대해서는 연구가 미진한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 유도결합형 플라즈마를 이용하여 Ar/Cl₂/BCl₃ 가스를 사용하여 PZT(53/47) 박막을 식각하였으며, 과잉 Pb의 첨가량에 따른 PZT 박막의 식각특성 및 전기적특성에 대해 조사하였다.

2. 실험

PZT 박막을 제작하기 위해, 출발 물질은 Lead-acetate trihydrate, Zirconium n-propoxide Titanium isopropoxide를 사용하여 코팅 용액을 제조하였다. 용매는 끓는점이 125°C인 2-methoxyethanol(2MOE)을 사용하였다. 먼저 시료를 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0.53) 조성식에 따라 평량한 후 용액을 제조하였다. Pb는 0, 5, 10, 20wt.% 로 각각평량하여 코팅용액을 제조하였다. 코팅용액의 최종농도는 0.33M(molarity)로 조절하였으며, 코팅용액의 촉매첨가, 농도조절 및 수화과정중에 생긴 불순물은 점적시 사용하는 주사기에 0.2[μm]의 syringe filter를 장착하여 제거하였다. PZT 코팅용액을 스프인너를 이용하여 Si 기판위에 4000 rpm으로 30초 동안 코팅한 후 350 °C에서 10분간 건조하였으며, 이러한 스프인 코팅과정을 반복하여 두께를 조절하였다. 코팅된 PZT는 650 °C에서 1시간 동안 열 처리하여 perovskite상의 결정을 형성하였다. 사용된 기판으로는 하부전극으로 Pt를 마그네트론 스퍼터링으로 1000 Å을 증착하였고[Varian 3180 dc sputtering system], 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 소오스 파워를 가했으며, dc-bias를 조절하기 위해 별도의 13.56 MHz 파워를 하부전극에 가했다. 유도결합형 플라즈마(ICP)를 사용하여 Ar/Cl₂/BCl₃의 가스 조합에서 식각하였으며, 나머지 공정변수인 소오스 파워는 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 챔버의 총압력은 20 mTorr로 고정하였다. 식각선택비를 조사하기 위해 PZT와 같은 식각 조건에서 Pt와 PR을 식각하였다. 식각속도는 1분간 식각한다음 α-step을 이용하여 단차를 측정하여 얻었다. 전기적 측정을 위하여 PZT 박막 위에 DC 스퍼터링으로 Pt dot 전극을 증착하여 MFM (metal-ferrelectric-metal)구조를 형성하였다. 박막의 누설전류 밀도 측정은 HP-4145B semiconductor parameter analyzer를 이용하여 측정하였다. 유전특

성은 HP4192 Impedance analyzer를 이용하여 측정하였다. 박막의 분극반전에 따른 잔류분극의 감소(피로)특성은 RT66A(Radiant Technologies)을 사용하여 측정하였다. 피로펄스사이클은 펄스폭이 0.000033sec인 10V의 bipolar square pulse를 박막시편에 가하여 10⁹까지 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 기판 온도 변화와 Ar(20)/Cl₂/BCl₃의 가스 조성비에 따른 PZT의 식각 특성을 조사하기 위하여 기판온도를 20 °C부터 80 °C까지 변화시키면서 식각속도를 측정하여 나타내었다. 이때 소스파워는 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 챔버압력은 20 mTorr로 고정하였다. BCl₃ 가스가 증가함에 따라 PZT 식각속도가 증가하고 있으며, 기판온도가 20 °C일 때는 거의 선형적인 증가를 보이고 있다. 그러나 50 °C와 80 °C에서는 BCl₃ 량이 20 %까지는 급격한 식각속도를 보이거나 BCl₃ 량이 20%이상에서는 완만한 증가를 나타낸다. 또한 BCl₃ 첨가량이 80 % 일때는 온도의 의존성을 나타내지 않고 있다. 이는 BCl₃가 상온에서 응결하므로 공정 챔버까지 이어지는 가스선로에 정온 코일을 감아주기 때문에 많은 량의 BCl₃가 첨가 될 때는 온도 변화에 따른 식각속도는 거의 비슷하게 나타나는 것으로 사료된다.

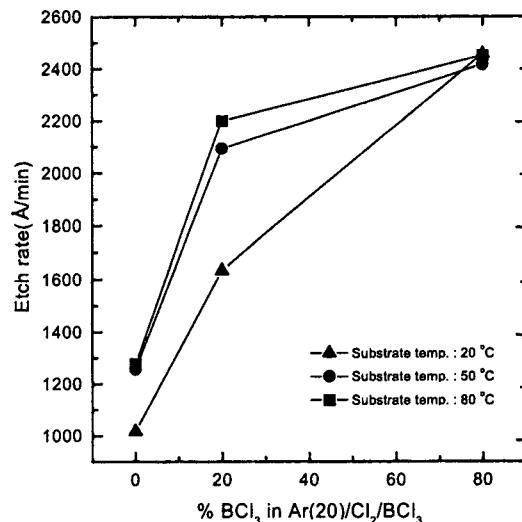


그림1. Ar(20)/Cl₂/BCl₃ 혼합비 및 기판 온도 변화에 따른 PZT박막의 식각속도

그림2은 식각 전과 후의 과잉 Pb 함량 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 식각한 후에 유전상수값은 약간 감소하였으며, 특히 Pb 함량이 낮은 곳에서 감소량이 많았다. 이는 PZT박막에서 Pb의 성분이 이온 bombardment 및 화학반응에 의하여 잘 식각됨으로 식각후에 강유전 박막의 표면이 스퍼터링 damage에 의해 유전상수값의 감소가 나타난 것이라 사료된다. 유전손실값도 약간 늘어나는 것으로 관찰되었다. 과잉 Pb 함량이 10%인 식각 후와 식각 전의 유전상수 및 유전손실값은 각각 947.6와 894.6 및 3.14%, 3.38% 였다.

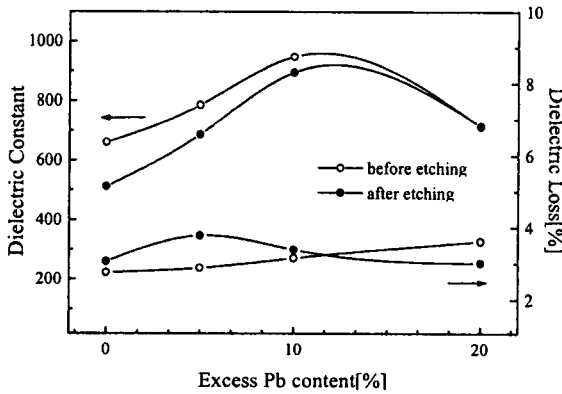


그림2. Pb함량에 따른 식각 전후에 따른 PZT 박막의 유전상수 및 유전손실

PZT박막 자체에 가해지는 식각 damage을 알아보기 위해 과잉 10%인 PZT박막을 사용하여 이력곡선을 관찰하여 그림3에 나타내었다. 플라즈마 손상이 매우 클 경우 이력곡선이 등글게 변화하는 누설의 특성을 나타내는데, 그림에서 보는 보와 같이 전기적 전류에 의한 손상을 입은 박막의 이력곡선의 변화와 같은 거동을 나타내고 있다. 식각 전의 잔류분극과 항전계는 $9.36[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$, $73.149[\text{kV}/\text{cm}]$ 를 나타내었다.

그림4는 PZT 박막의 분극반전에 따른 잔류분극의 변화를 나타낸 것이다. 피로(fatigue)특성은 강유전성 물질에 교류전계를 인가함에 따라 분극반전에 따른 시편내부의 자발분극의 감소를 의미한다. 식각 후에 PZT박막의 잔류 분극치의 증가는 그림 3에서 관찰한 것과 같이 플라즈마 손상에 의한 누설전류성분이 잔류분극의 증가로 나타났다고 사료된다. 이와 같은 결과는 플라즈마가 PZT박막에 주는 손상이 산소결

합과 같은 화학적, 물리적인 damage 이상으로 전기적인 damage의 주요한 메카니즘으로 사료된다⁴.

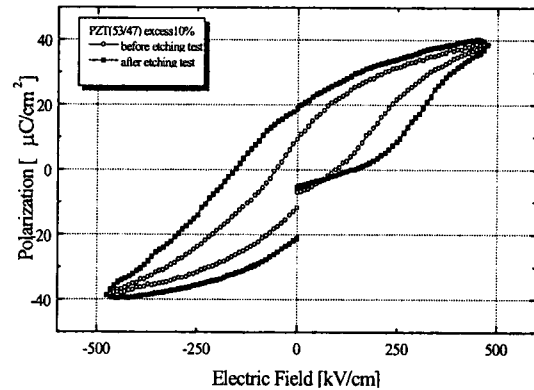


그림3. PZT 박막의 식각 전과 후의 이력곡선

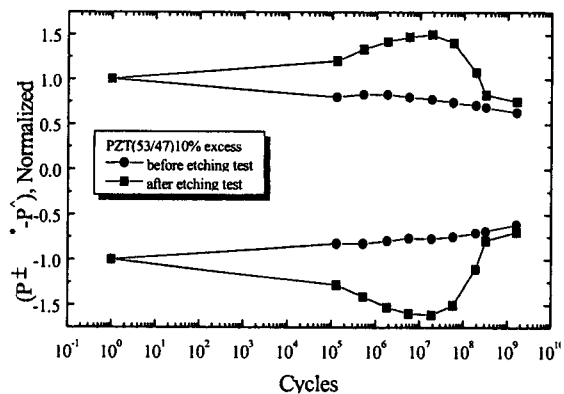


그림4. PZT박막의 식각 전과 후의 피로특성

박막의 식각 damage을 살펴보기 위해서 과잉Pb함량이 10%인 PZT박막을 사용하여 누설전류밀도를 관찰하여 그림 6에 나타내었다. 식각 후의 누설전류값은 식각 전의 박막에 비해 한오더 이상 차이 나는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 앞에서 관찰한 바와 같이 박막의 식각에 의해 박막표면이 상태변화를 일으켜 누설전류성분이 증가한 것이라 사료된다. PZT 박막의 식각전 및 식각후의 누설전류밀도는 각각 $0.07\text{MV}/\text{cm}$ 에서 $6.25 \times 10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$, $8.74 \times 10^{-7} \text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다.

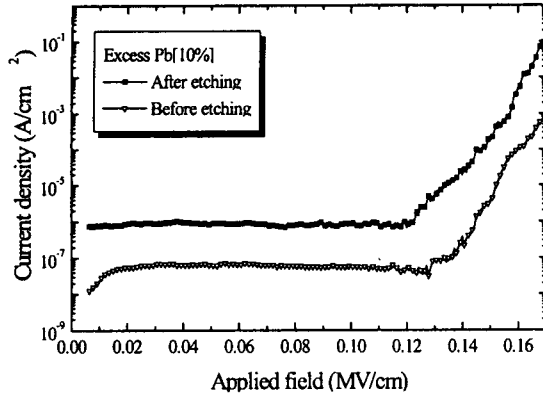


그림6. PZT 박막의 식각 전과 후의 누설전류밀도

4. 결론

본 논문에서는 Sol-Gel 법으로 PZT박막을 제조하여 ICP 장비를 이용하여 Ar/Cl₂/BCl₃ 플라즈마에서 PZT 식각을 수행하였다. Ar/BCl₃의 가스조건, 기판 온도는 80 °C, 소오스 파워 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 챔버 압력은 20 mTorr에서 2450 A/min의 식각속도를 얻었다. 과잉 Pb 함량이 증가에 따라 식각 후에 PZT 박막이 더 높은 유전상수값을 나타내었다. 식각후에 이력곡선의 누설화 특성은 전기적손상 및 플라즈마 손상에 따른 결과 라고 사료되며, 식각후에 누설전류는 식각전에 박막보다 높은 누설전류 밀도를 나타내었다. 이는 식각 시 스퍼터링 damage 및 식각가스에 의한 박막표면이 변화된 것 이라 사료된다.

참고 문헌

- [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

- [3] N. Ikegami, T. Matsui, and J. Kanamori, "Dry-Etching Mechanism of Sputtered Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ film", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, pp. 2505-2511, 1996

- [4] W. L. Warren, D. Dimos, K. Vanheusden, H.N. Al-Shareef, B. A. Tuttle, R. Ramesh, and J.T. Evans, *Mat. Res. Soc. Proc.* Vol. 433, 257 (1996)