

## Pb 함량에 따른 PZT 박막의 식각 및 유전특성에 관한 연구

### A study on the Etching and Dielectric Properties of PZT Thin Films with Excess Pb Contents

김 경 태\*, 이 성 갑\*\*, 김 창 일\*\*\*, 이 영 회\*  
(Kyoung-Tae Kim, Sung-Gap Lee, Chang-Il Kim, Young-Hie Lee)

#### Abstract

In this study, Ferroelectric  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ( $x=0.53$ ) thin films were fabricated by the spin-coating on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate using the PZT metal alkoxide solutions with various excess Pb contents. Etching of PZT film was performed using planar inductively coupled Ar(20)/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> plasma. The etch rate of PZT film was 2450 Å/min at Ar(20)/BCl<sub>3</sub>(80) gas mixing ratio and substrate temperature of 80 °C. The leakage current densities of before etching and after etching PZT thin film were  $6.25 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>,  $8.74 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> with electric field of 0.07MV/cm, respectively.

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

#### 1. 서 론

최근 SrTiO<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 및 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>와 같은 강유전성 물질들을 비휘발성 메모리 소자 또는 DRAM용 전하축적 물질로 응용하기 위해 많은 연구가 진행되어지고 있다. 특히 PZT 박막은 Zr과 Ti의 조성비에 따라 강유전성, 초전성 및 압전성 등의 다양한 전기적 특성을 나타내기 때문에 비휘발성 메모리 소자, 적외선 센서, 액츄에이터, 초음파 모터 등에 많이 사용되어져 왔다. 각광을 받고 있으며, 소자의 고집적화를 위해 미세 패턴 식각기술의 필요성 증대 및 이에 대한 많은 연구가 수행되어졌다.<sup>1</sup>

또한 큰 잔류분극과 높은 유전을 및 낮은 항전계 특성으로 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.<sup>2-3</sup> 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 volatile한 생성물이 만들어진다고 알려져 있다.<sup>4</sup> 일반적으로 PZT 박막은 시편의 소결과정중 Pb의 휘발을 보상하기 위해 과잉의 Pb를 첨가한다. 그러나 현재 PZT 박막의 식각에 따른 연구는 기본조성을 중심으로 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/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> 가스를 사용하여 PZT(53/47) 박막을 식각하였으며, 과잉 Pb의 첨가량에 따른 PZT 박막의 식각특성 및 유전특성에 대해 조사하였다

\*광운대학교 전자재료공학과

연락처 (E-mail; kkt5648@hanmail.net)

\*\*서남대학교 전기전자공학부

\*\*\*중앙대학교 전기전자공학부

## 2. 실험

PZT 박막을 제조하기 위해 2-methoxyethanol을 용매로 이용하여 Pb-acetate trihydrate, Zr n-propoxide, Ti iso-propoxide의 시료를 이용하여 코팅 용액을 제작하였다. PZT 코팅용액을 스핀너를 이용하여 Si 기판위에 4000 rpm으로 30초 동안 코팅한 후 350 °C에서 10분간 건조하였으며, 이러한 스핀 코팅과정을 반복하여 두께를 조절하였다. 코팅된 PZT는 650 °C에서 1시간동안 열 처리하여 perovskite상의 결정을 형성하였다. 사용된 기판으로는 하부전극으로 Pt를 마그네트론 스퍼터링으로 1000 Å을 증착하였고 [Varian 3180 dc sputtering system], Ti를 SiO<sub>2</sub>와 Pt의 접착력을 강화하기 위하여 1000 Å 증착하였다. 패터닝 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/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>의 가스 조합에서 식각하였으며, 나머지 공정변수인 소오스 파워는 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 챔버의 총 압력은 20 mTorr로 고정하였다. 식각선택비를 조사하기 위해 PZT와 같은 식각 조건에서 Pt와 PR을 식각하였다. 식각속도는 1분간 식각한다음 α-step을 이용하여 단차를 측정하여 얻었다. 이중층 박막의 상형성(phase formation)과 결정학적 특성을 관찰하기 위해서 XRD를 수행하였다.

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. 유전상수 및 유전손실은 HP4192 Impedance analyzer를 이용하여 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 Pb 함량에 따른 PZT박막의 결정화 및 결정구조를 관찰하기 위한 X-선 회절분석을 수행한 결과이다. 과잉 Pb 함량이 0mol% 인 박막의 경우 열처리시 Pb 휘발에 의한 29 °부근에서 이차상이

관찰되었으며, Pb 함량이 5~20%인 경우에는 이차상이 없는 박막을 얻었다. Pb 함량이 낮은 경우에는 (111)방향으로 성장하였으며, 높은 경우에는 (100) 방향으로 성장되는 것으로 관찰되었다. 이는 Pb 함량이 높은 경우에는 PbTiO<sub>3</sub>를 생성하기 위한 충분한 PbO의 공급으로 인해 페로브스카이트 구조생성시 가장 낮은 에너지 면인 (100)면으로 성장된 것으로 사료되며, 상대적으로 Pb 함량이 적은 경우에는 PZT상의 형성에 필요한 PbO가 (100)방향 성장시보다 적으므로 핵생성 속도가 느리게 되므로써 Pt의 격자구조를 나타내는 (111)면으로 성장될 확률이 높은 것으로 사료된다.<sup>5</sup>

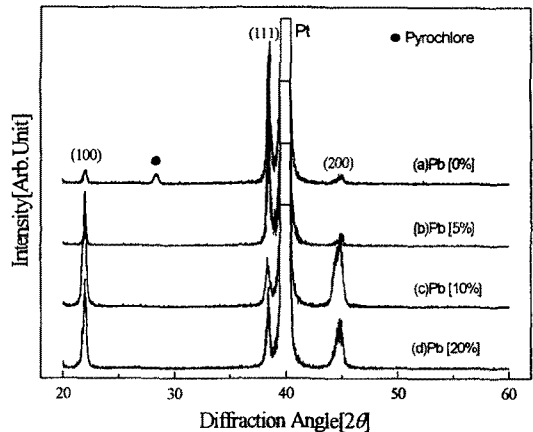


그림 1. 과잉 Pb 에따른 PZT 박막의 X-회절분석

그림2는 Ar(20)/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>의 가스 조성비를 및 기판 온도 변화에 따른 PZT의 식각 특성을 조사하기 위하여 기판온도를 20 °C부터 80 °C까지 변화시키면서 식각속도를 나타내었다. 이때 소스파워는 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 챔버압력은 20 mTorr로 고정하였다. BCl<sub>3</sub> 가스가 증가함에 따라 PZT 식각속도가 증가하고 있으며, 기판온도가 20 °C일 때는 거의 선형적인 증가를 보이고 있다. 그러나 50 °C와 80 °C에서는 BCl<sub>3</sub> 량이 20 %까지는 급격한 식각속도를 보이나 BCl<sub>3</sub> 량이 20%이상에서는 완만한 증가를 나타낸다. 또한 BCl<sub>3</sub> 첨가량이 80 %일 때는 온도의 의존성을 나타내지 않고 있다. 이는 BCl<sub>3</sub>가 상온에서 응결하므로 공정 챔버까지 이어지는 가스선로에 정온 코일을 감아주기 때문에 많은 량의 BCl<sub>3</sub>가 첨가 될 때는 온도 변화에 따른 식각속도는 거의 비슷하게 나타나는 것으로 생각한다.

그림 3는 Langmuir probe와 OES을 사용하여, 식

각 가스의 변화에 따라 플라즈마 내에서 형성되는 이온 전류밀도 변화와 라디칼의 변화를 나타낸 것이다. 이온 전류밀도는 플라즈마 내의 총 양이온의 밀도로 측정하였고, OES을 이용하여 Cl, B, BCl의 라디칼 세기를 측정하였다. 그림 2를 보면 이온 전류밀도는 Ar(20)/Cl<sub>2</sub>(80)에서 가장 크며, BCl<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 이온전류밀도는 단조롭게 감소하였다. 이는 Ar/Cl<sub>2</sub> 가 Ar/BCl<sub>3</sub> 보다 이온의 생성이 용이함을 의미한다. 한편 BCl<sub>3</sub>가 20 %에서 Cl

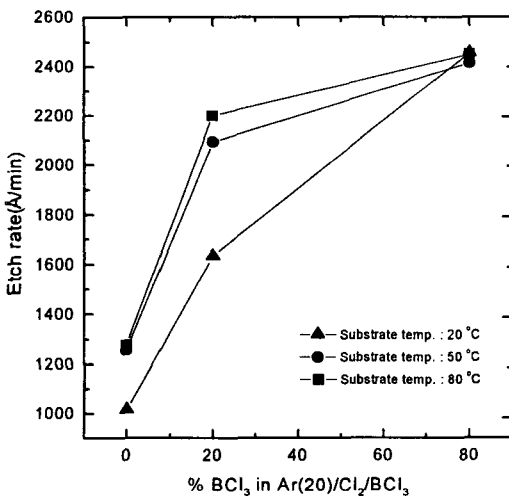


그림2. Ar(20)/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> 혼합비 및 기판 온도 변화에 따른 PZT박막의 식각속도

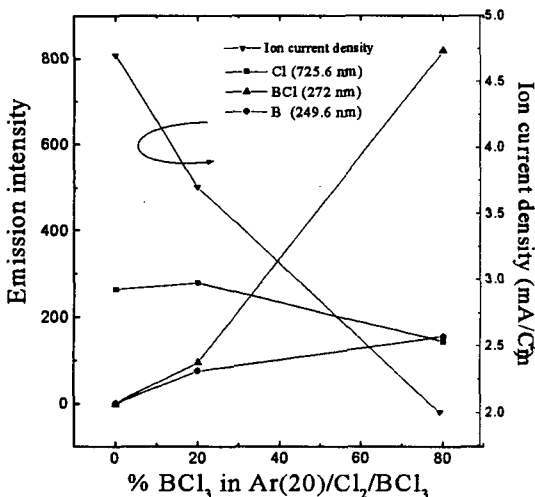


그림3. BCl<sub>3</sub> 첨가량에 따른 라디칼과 이온전류밀도

라디칼은 최대였으나 BCl<sub>3</sub>를 더 첨가할수록 Cl 라디칼은 완만하게 감소하는 것으로 보아 Ar/BCl<sub>3</sub>에서도 상당량의 Cl 라디칼이 생성됨을 알 수 있다. BCl<sub>3</sub> 가스의 첨가량이 증가할 때, B 라디칼은 급격한 증가를 보이거나 BCl 라디칼은 완만한 증가를 보인다. 과잉Pb 함량에 따른 PZT 박막의 유전특성 및 누설전류 특성을 살펴보기 위해 식각 가스비는 Ar(20)/Cl<sub>2</sub>(00)/BCl<sub>3</sub>(00)로 고정하여 식각하였다.

그림 4은 과잉 Pb함량에 따른 PZT 박막의 주파수변화에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 인가 주파수가 증가할수록 시편내부의 공간전하의 이동이 억제되며 쌍극자 회전시 마찰력의 증대에 따른 유전상수의 감소와 유전손실이 증가하는 전형적인 유전분산 특성이 관찰되었다.

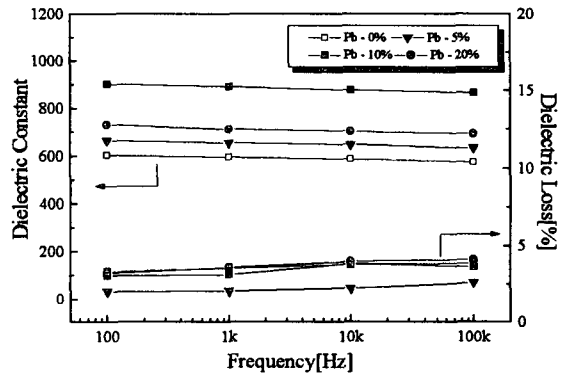


그림 4. 과잉 Pb함량에 따른 PZT 박막의 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실

그림5은 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.

박막의 식각 damage을 살펴보기 위해서 과잉Pb 함량이 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  $0.07\text{MV/cm}$ 에서  $6.25 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$ ,  $8.74 \times 10^{-7}\text{A/cm}^2$ 를 나타내었다.

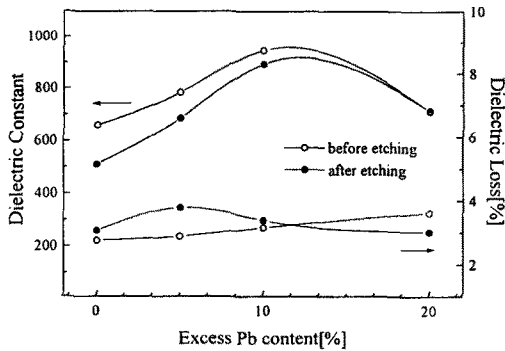


그림5. Pb함량에 따른 식각 전후에 따른 PZT 박막의 유전상수 및 유전손실

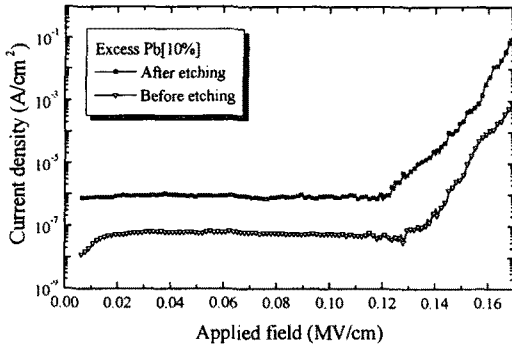


그림6. PZT 박막의 식각전과 후의 누설전류밀도

#### 4. 결론

본 연구에서는 Sol-Gel 법으로 과잉Pb 함량에 따른 PZT박막을 제조하였으며, ICP 장비를 이용하여  $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  플라즈마에서 PZT 식각을 수행하였다.  $\text{Ar}/\text{BCl}_3$ 의 가스조건, 기판온도는  $80^\circ\text{C}$ , 소오스 파워 500 W, 바이어스 전압은  $-300\text{V}$ , 챔버 압력은

20 mTorr에서  $2450\text{A/min}$ 의 식각속도를 얻었다. 과잉 Pb 함량이 증가에 따라 식각 후에 PZT 박막이 더 높은 유전상수값을 나타내었다. 식각후에 누설전류는 식각전에 박막보다 높은 누설전류 밀도를 나타내었다. 이는 식각 시 스퍼터링 damage 및 식각가스에 의한 박막표면이 변화된 것이라 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 Tech., pp. 139-140, 1997
- [3] T. Yamazaki, K. Jnoe, H. Miyazawa, M. Nakamura, N. Sashida, R. Satomi, A. Kerry, Y. Katoh, H. Noshiro, K. Takai, R. Shinohara, C. Ohno, T. Nakajima, Y. Furumura, and S. Kawamura, "Advanced  $0.5\ \mu\text{m}$  FRAM device technology with full compatibility of half-micron CMOS logic device" IEDM Tech. Dig., pp. 613-616, 1997
- [4] N. Ikegami, T. Matsui, and J. Kanamori, "Dry-Etching Mechanism of Sputtered  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  film", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, pp. 2505-2511, 1996
- [5] Hiroshi M. et al, Jpn. J Appl. phys., 32 (1994) 5420