

## O<sub>2</sub> re-annealing에 의한 식각된 PZT 박막의 식각 damage 개선

### Recovery of Etching Damage of the etched PZT Thin Films With O<sub>2</sub> Re-Annealing.

강명근\*, 김경태\*, 김창일\*, 장의구\*, 이병기\*\*

(Myoung-Gu Kang, Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, Byeong-Ki Lee )

#### Abstract

In this study, the recovery of plasma induced damage in the etched PZT thin film with O<sub>2</sub> re-annealing have been investigated. The PZT thin films were etched as a function of Cl<sub>2</sub>/Ar and additive CF<sub>4</sub> into Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar(20%). The etch rates of PZT thin films were 1600 Å/min at Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar(20%) gas mixing ratio and 1970 Å/min at 30 % additive CF<sub>4</sub> into Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar(20%). The etched profile of PZT films was obtained above 70° by SEM. In order to recovery properties of PZT thin films after etching, the etched PZT thin films were re-annealed at various temperatures in O<sub>2</sub> atmosphere. From the hysteresis curves, ferroelectrical properties are improved by O<sub>2</sub> re-annealing process. The improvement of ferroelectric behavior at annealed sample is consistent with the increase of the (100) and (200) PZT phase revealed by x-ray diffraction (XRD). From XPS analysis, intensity of Pb-O, Zr-O and Ti-O peak are increased and the chemical residue peak is reduced by O<sub>2</sub> re-annealing. The ferroelectric behavior consistent with the dielectric nature of TixOy is recovered by O<sub>2</sub> recombination during rapid thermal annealing process. From AFM images, it shows that the surface roughness of re-annealed sample after etching is improved.

Key Words : Damage, PZT, Etching, CF<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar, Re-annealing

#### 1. 서론

강유전체 메모리 (FRAM)와 같은 비휘발성 메모리 소자는 차세대 메모리소자로서 많은 각광을 받고 있다. 특히, 금속-강유전체-반도체 전계 효과 트랜지스터 구조의 강유전체 메모리는 저소비 전력과 작은 메모리 크기, 비 파괴판독 특성 등의 이점으로 유망한 차세대 메모리로 많은 연구가 이루어지고 있다

[1]. Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT), SrBi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT), (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (BST) 등의 다양한 강유전체 물질들이 MFSFET 구조의 게이트 유전물질로 연구되어 왔다. 특히 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>는 페로브스카이트 형의 결정구조를 갖는 산화물 강유전체이며 상온에서 비교적 안정되게 큰 잔류분극이 얻어지고 큐리온도가 동작온도에 대하여 충분히 큰 값을 가지고 있어 게이트 유전물질로서 많은 연구가 이루어져 왔다.[2].

전식 식각은 습식 식각에 비하여 더욱 집적화된 패턴 형성이 가능하며, 최근에는 reactive ion etching, magnetically enhanced reactive ion etching, electron cyclotron resonance plasma 그리고 inductive coupled plasma와 같은 여러 장치들에

\* : 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울특별시 동작구 흑석동 221)  
Fax: 02-812-9651  
E-mail: cikum@cau.ac.kr )  
\*\* : 인천기능대학 전기과

서 F와 Cl같은 할로젠 원소가 첨가되어 있는 가스를 이용하여 PZT 건식 에칭 특성에 대한 연구들이 진행되고 있다. 그러나 ICP에 의한 식각 공정은 박막의 물리적 손상과 화학적 부산물의 오염에 의한 전기적 특성의 손상을 가져올 수 있다.[3]

본 논문에서는 소자의 제조과정에서 있어서 요구되는 PZT 박막의 식각 변수에 따른 식각율과 식각 특성에 관하여 연구하고 또한 유도결합 플라즈마 식각에 의한 식각 손상에 관하여 관찰하고, 산소분위기에서 re-annealing을 통하여 식각 damage의 회복특성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 기판은 0.85~1.15  $\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항을 갖는 p형, 4인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 세척 및 자연 산화막 제거를 위하여 기판을 1 : 4의  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  및 10 : 1의  $\text{H}_2\text{O} : \text{HF}$  용액과 탈이온수 (deionized water)를 각각 사용하였다. 3000 Å의 PZT 박막은 졸겔공(sol-gel)정에 의하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조 위에 준비되었다. Lead-acetate trihydrate, Zirconium n-propoxide, Titanium iso-propoxide의 용매로는 Ethylen glychol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 먼저  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  [x=0.52] 조성식에 따라 평량을 하였으며, 소결시 휘발하기 쉬운 Pb-acetate를 10 [wt%] 과잉 첨가하여 용액을 제조하여 사용하였다. 이와 같이 준비된 PZT 박막은 유도결합 플라즈마 시스템을 이용하여 식각을 하였다. PZT 박막의 식각에 사용된 가스로는 Ar, Cl<sub>2</sub>/Ar, Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar (20%)에 CF<sub>4</sub>를 첨가하여 사용하였으며 공정조건은 표 1에 나타내었다. 식각 damage를 회복하기 위하여 다양한 온도에 관하여 산소분위기에서 re-annealing 처리하였으며, 장비로는 RTA(rapid thermal annealing)가 사용되었다.

Etch Parameters	Etch Condition
Etching gas	Ar, Cl <sub>2</sub> /Ar, CF <sub>4</sub> /Cl <sub>2</sub> /Ar
Total flow rate	20 sccm
Pressure	15 mtorr
Induction coil power	700 W
Bias voltage (Vs)	-200 v
Substrate temperature	30 °C

표 1 PZT 박막의 ICP 식각 조건

Fig. 1 ICP etching condition of PZT films

식각률은  $\alpha$ -step을 이용하여 측정되었다. 식각후의 PZT 박막표면의 물리적 손상을 분석하기 위하여 XRD가 사용되었다. XPS 장비를 이용하여 식각 전후의 PZT 박막의 표면을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 CF<sub>4</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 박막의 식각율 및 전극물질인 Pt에 대한 PZT 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다.

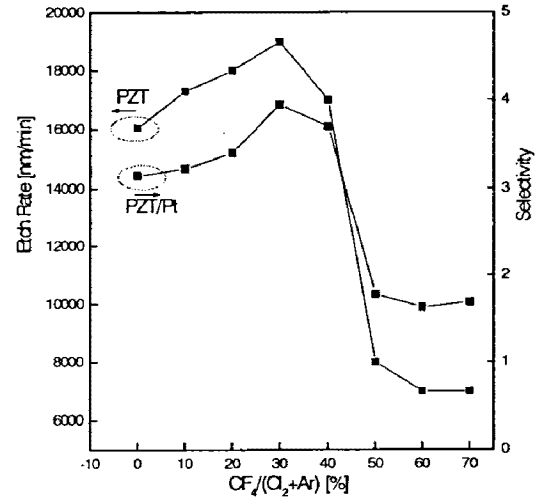


그림 1 CF<sub>4</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar)의 가스 혼합비에 따른 PZT 박막의 식각율 및 선택비.

Fig. 1 The etch rate and selectivity of PZT thin films as a function of CF<sub>4</sub>/(Cl<sub>2</sub>+Ar) gas mixing ratio.

그림 1에서 보는 바와 같이 CF<sub>4</sub> 비율이 높아질수록 PZT 박막의 식각율은 증가하였다. PZT 박막의 최대 식각율은 (Cl<sub>2</sub>+Ar) 가스에 CF<sub>4</sub>가스 30% 첨가의 혼합비 조건에서 1970 Å/min이었다. 이는 CF<sub>4</sub>의 첨가에 따라 Cl<sub>2</sub>와 CF<sub>4</sub> 사이에서의 반응으로 인하여 FCl과 Cl radical이 생성되어 식각율의 증대를 가져온 것으로 사려된다. 이때의 Pt에 대한 PZT 박막의 선택비는 3.95이었다. 식각된 PZT 박막의 강유전성을 조사하기 위하여 상부 전극으로 Pt를 1500 Å의 두께로 300 $\mu\text{m}$ 의 지름으로 RF 스퍼터링을 통하여 증착하였다. 그림 3(a)에서 보이는 바와 같이 Ar에서 식각된 시편은 잔류분극이 심하게 감소되어 있는 것을 볼 수 있으며, Cl<sub>2</sub>(80%)+Ar(20%)에 CF<sub>4</sub>(30%)첨가에서 식각된 시편의 경우 잔류분극이 다른 시료의 경우 보다 덜 감소한 것을 알 수 있었다. 이는 PZT 박막을 식각시 모든 조건의 시료가 Ar 이온에 의한 물리적인 스퍼터링에 의해 박막의 구조와 강유전성

이 손상되는 것으로 판단된다.  $\text{Cl}_2(80\%)+\text{Ar}(20\%)$ 에  $\text{CF}_4(30\%)$ 에서 식각되어 손상된 시편을 산소 분위기에서 여러 온도에서 re-annealing하여 박막의 강유전성의 회복현상을 관찰하였다. 그림 3(b)는 식각후 손상된 박막의 잔류분극이 산소분위기에서 re-annealing에 의하여 회복된 것을 보이고 있으며 650°C에서는 식각 이전의 PZT 박막의 특성과 유사한 경향을 보이고 있다. 이는  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ 의 유전특성과 연관된 강유전특성이 산소 분위기에서의 re-annealing을 통해 회복된 것으로 여겨진다.

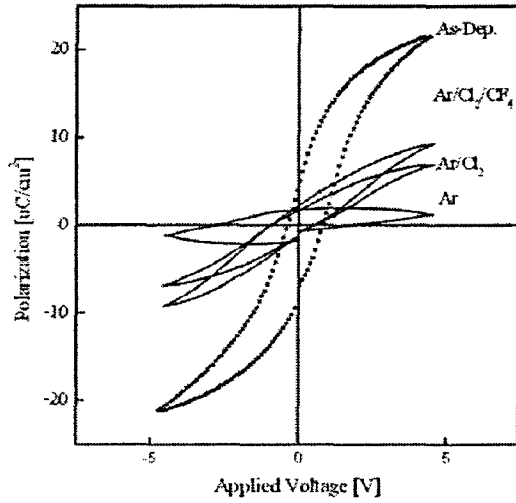


그림 3(a) 가스에 따른 PZT 박막의 이력곡선  
Fig. 3(a) Hysteresis curve for etched PZT thin films as a function of gas mixing.

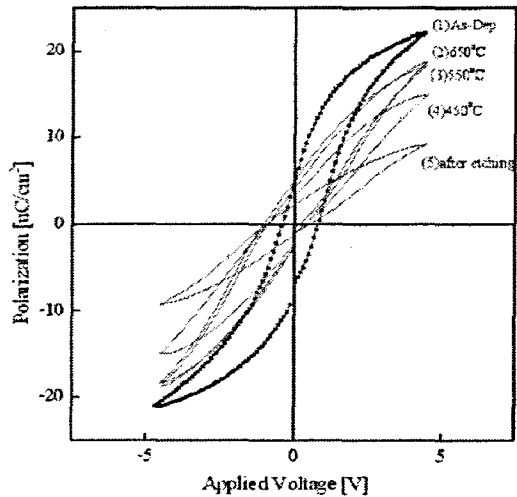


그림 3(b) Re-annealing 후의 PZT 박막의 이력곡선  
Fig. 3(b) Hysteresis curve for re-annealed PZT thin films.

다양한 조건에서의 PZT 박막의 결정구조를 살펴 보기 위하여 그림 4에서 XRD 패턴으로 나타내었다.

식각 전의 PZT 박막은 다결정 구조를 보이고 있다.  $\text{Cl}_2(80\%)+\text{Ar}(20\%)$ 에  $\text{CF}_4(30\%)$ 첨가에서 식각된 박막은 산소분위기에서 re-annealing 후에 피크 세기가 식각 전의 상태와 유사하게 회복되어 지는 것을 볼 수 있다. 이는 그림 3(b)에서의 re-annealing된 PZT 박막의 강유전성의 향상과 (111)과 (200)상의 변위와 관련지을 수 있으며, 산소 분위기에서 re-annealing이 PZT 박막의 방향성의 회복에 영향을 주는 것으로 판단된다.

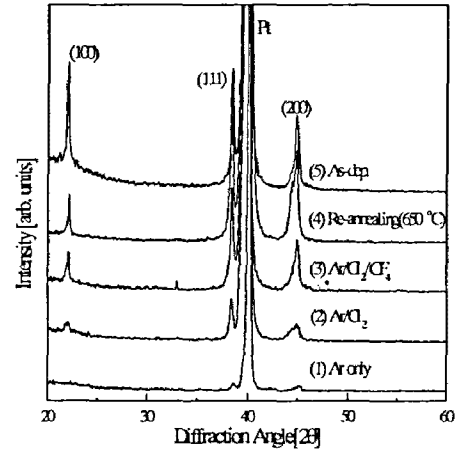


그림 4 공정조건에 따른 XRD pattern.

Fig. 4 XRD pattern of process condition.

여러 가지 조건에서 식각된 PZT 박막들의 시료 표면층을 XPS로 분석하였다. 그림 5(a)는 다양한 식각 변수에 따른 Pb 4f peak의 변화를 보이고 있다. Pb-O, Pb-Cl<sub>x</sub>와 Pb는 137.4, 139.6, 136.8 eV의 결합 에너지를 가지고 있다.

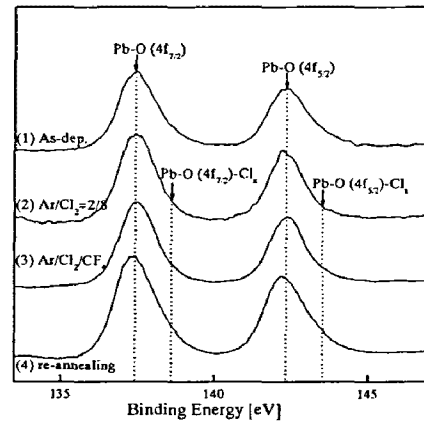


그림 5(a) Pb 4f XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5(a) Pb 4f XPS narrow scan spectra of PZT thin films

그림 5(b)에서 Zr 3d<sub>3/2</sub>와 Zr 3d<sub>5/2</sub>의 결합에너지는 181.1과 178.8 eV에서 나타나고, Zr 3d<sub>3/2</sub>-O와 Zr

$3d_{5/2}$ -O의 결합에너지는 181.2와 183.4 eV에서 나타나고 있다. Cl 라디칼에 의한 Zr  $3d_{3/2}$ -Cl<sub>x</sub>와 Zr  $3d_{5/2}$ -Cl<sub>x</sub>의 결합에너지는 182.3과 184.5 eV에서 나타나고 있다.

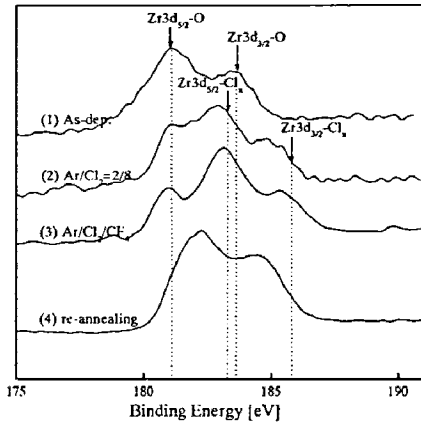


그림 5(b) Zr 3d XPS narrow scan 스펙트럼.  
Fig. 5(b) Zr 3d XPS narrow scan spectra of PZT thin films.

그림 5(c)에서 Ti  $2p_{3/2}$ 와 Ti  $2p_{1/2}$ 의 결합에너지는 454.1과 460.1 eV에서 나타나고, Ti  $2p_{3/2}$ -O와 Ti  $2p_{1/2}$ -O 결합에너지는 458.2와 463.6 eV에서 나타나고 있다. Cl 라디칼에 의한 Zr  $3d_{3/2}$ -F<sub>x</sub>와 Zr  $3d_{5/2}$ -F<sub>x</sub>의 결합에너지는 458.03과 463.57 eV에서 나타나고 있으며 그 양이 비교적 작은 것은 첨가된 CF<sub>4</sub>가 Cl radical 형성에 촉진시키기 때문인 것으로 사려된다.

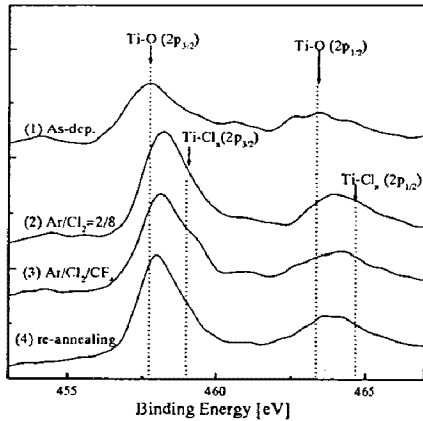


그림 5(c) Ti 2p XPS narrow scan 스펙트럼.  
Fig. 5(c) Ti 2p XPS narrow scan spectra of PZT thin films.

그림 5(a)(b)(c)에서 스펙트럼 (4)는 식각후 산소 분위기에서 re-annealing 처리한 시료이다. 이때 Pb-O, Zr-O, Ti-O peak이 식각전의 상태에 근접하게 회복되는 것을 볼 수 있으며, 이는 re-annealing 과정을

통하여 산소가 흡착되어진 결과로 사려된다. Ti-O peak의 경우 이력곡선과 관련지어 PZT 박막의 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 유전성이 식각에 의하여 손상되었다가 산소분위기에서의 re-annealing에 의하여 그 성질이 회복되는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

PZT 박막의 플라즈마 식각후 손상과 산소 분위기에서의 re-annealing을 통하여 강유전성의 회복에 관하여 연구하였다. PZT 박막의 식각 특성은 유도 결합 플라즈마 시스템에서 Cl<sub>2</sub>/Ar과 Cl<sub>2</sub>/Ar에 CF<sub>4</sub>가스를 첨가하여 관찰하였다. Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar(20%)에서의 식각율은 1600Å/min 이었으며, Cl<sub>2</sub>(80%)/Ar(20%)에 CF<sub>4</sub>(30%)첨가시의 식각율은 1970Å을 나타내었다. 식각 조건에 따라 모든 시료에서 이력곡선의 잔류분극이 감소하였으며, 이를 회복시키기 위하여 여러 온도에서 산소 re-annealing을 실시하였다. 이력곡선의 결과로부터 강유전성은 산소 분위기에서 re-annealing을 통하여 향상됨을 알 수 있었으며, 550°C 이상의 경우에 동일한 경향을 보인다는 것을 알 수 있다. Re-annealing을 통한 강유전성의 회복은 XRD 분석의 결과에서 (111), (200)상의 증가로서 확인할 수 있다. 산소 re-annealing을 통하여 산소가 PZT 박막에 재 흡착되어 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 유전성이 회복되었으며, XPS 분석에서 Pb-O, Zr-O와 Ti-O peak의 증가로서 위의 결과를 뒷받침 할 수 있다.

#### 참고 문헌

- [1] T. Hanyu, H. Kimura, and M. Kameyama, "Multiple-valued content-addressable memory using metal-ferroelectric-semiconductor FETs", Proc. IEEE International Symposium on Multiple -Valued Logic, pp. 30-35, 1999.
- [2] 김창일, 김동표, 민병준, "강유전체 및 전극 재료의 식각 기술 동향", 한국전기전자재료학회, Vol.13 No.4 ,pp.33, 2000.
- [3] 안태현, 서용진, 김창일, 장의구, " 고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구", 전기전자재료학회, Vol 13, No 3, pp.188-192, 2000.