

ICP를 이용한 Ar/Cl₂/BCl₃ 플라즈마에서 PZT 식각 특성

인태현, 김경태*, 이영희*, 서용진[†], 김창일, 장의구
중앙대학교 전기공학과, *광운대학교 전자재료공학과, [†]대불대학교 전기전자공학부

The etching characteristics of PZT thin films in Ar/Cl₂/BCl₃ plasma using ICP

Tae-Hyun An, Kyoung-Tae Kim*, Young-Hie Lee*, Yong-Jin Seo[†], Chang-il Kim, Eui-Goo Chang
Dept. of Electrical Eng., Chungang Univ., *Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
[†]School of Electrical and Electronic Eng., Daebul Univ.

Abstract - In this study, PZT etching was performed using planar inductively coupled Ar(20)/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 was utilized. The chemical bond of PbO is broken by ion bombardment, and the peak of metal Pb in a Pb 4f peak begins to appear upon etching, decreasing Pb content faster than Zr and Ti. As increase content of additive BCl₃, the relative content of oxygen decreases rapidly. We thought that abundant B and BCl radicals made volatile oxy-compound such as B_xO_y and/or BClO_x bond. To understand etching mechanism, Langmuir probe and optical emission spectroscopy (OES) analysis were utilized for plasma diagnostic.

1. 서 론

PZT박막은 강유전성, 초전성, 압전성 등의 전기적 특성을 갖기 때문에 비휘발성 메모리, 액추에이터, 초음파 모터, 적외선 센서 등에 많이 사용되어져 왔다.¹ 특히 큰 잔류분극과 고유전율을 가지며, 항전계(coercive field)가 작기 때문에 고집적 메모리 소자의 축적 커패시터 유전물질로 각광을 받고 있으며²⁻³, 소자의 고집적화를 위해서 미세 패턴 식각기술의 필요성이 대두되었고 많은 연구가 수행되어졌다. 또한 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.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/Cl₂/BCl₃ 가스의 조성비 및 기판온도 변화에 따라 PZT 박막을 식각하였고, 그 식각 특성을 분석하기 위하여 식각속도, 식각 선택비 등을 조사하였다. 또한 식각 메카니즘을 이해하기 위하여 optical emission spectroscopy(OES)와 Langmuir probe을 이용하여 라디칼의 밀도와 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, 출발물질로는 Lead-acetate trihydrate [(CH₃COO)₂·3H₂O], Zirconium n-propoxide [Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄], Titanium iso-propoxide [Ti(OCH(CH₃)₂)₄]의 용매로는 Ethylen glychol의 일종인 2-Methoxyethanol을 사용하였다. PZT 용액은 spin-coating을 이용하여 3500 rpm으로 30초 동안 코팅한 후 350 °C에서 10분간 건조하였으며, 이를 반복하여 두께를 조절하였다. 코팅된 PZT는 650 °C에서 1시간동안 열 처리하여 pervskite상의 결정을 형성하였다. 하부전극으로 Pt를 마그네트론 스퍼터링으로 1000Å을 증착하였고 [Varian 3180 dc sputtering system], Ti를 SiO₂와 Pt의 집착력을 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 다양한 가스 조합에서 기판온도를 20 °C에서 80 °C까지 변화시키면서 식각하였으며, 나머지 고정변수인 소오스 파워는 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 챔버의 총압력은 20 mTorr로 고정하였다. 식각가스의 조합은 Ar(20%)으로 고정하고 Cl₂과 BCl₃의 혼합비를 조절하면서 식각하였다. Langmuir probe를 챔버 중심부에 넣고 -40 V까지 스캔하면서 가스조건에 따라 이온전류밀도를 측정하였으며, OES(SC Tech, PCM 402)를 이용하여 Cl, B, BCl의 라디칼의 세기를 측정하였다. 식각선택비 조사하기 위해 PZT와 같은 식각 조건에서 Pt와 PR을 식각하였다. 식각속도는 1분간 식각한 다음 α-step을 이용하여 단차를 측정하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

기판 온도 변화에 따른 식각특성과 Ar(20)/Cl₂/BCl₃의 가스 조성비율에 따라 PZT의 식각 특성을 조사하기 위하여 기판온도를 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, 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 보이나 BCl₃ 량이 20%이상에서는 완만한 증가를 나타낸다. 또한 BCl₃ 첨가량이 80 %일때는 온도의 의존성을 나타내지 않고 있다. 이는 BCl₃가 상온에서 응결하므로 공정 챔버까지 이어지는 가스전로에 정은 코일을 감아주기

때문에 많은 량의 BCl_3 가 첨가 될 때는 온도 변화에 따른 식각속도는 거의 비슷하게 나타나는 것으로 생각한다. Cl_2/BCl_3 가스의 조합이 PZT 식각속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 각 가스 조합에 따른 플라즈마 특성 변화를 조사하였다.

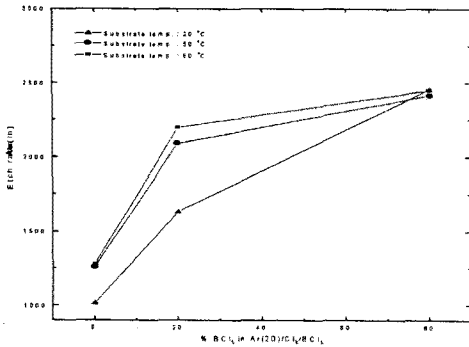


그림 1. Ar(20)/Cl₂/BCl₃ 혼합비 및 기판온도변화에 따라 PZT 박막의 식각속도.

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

그림 2는 Langmuir probe와 OES을 사용하여, 식각 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.

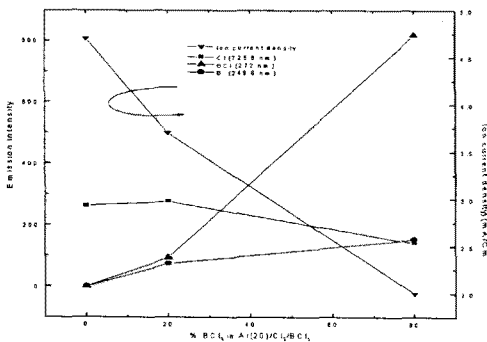


그림 2. BCl₃ 첨가량에 따른 라디칼과 이온 전류 밀도.

Fig. 2. The radical intensity and ion current density as function of additive contents of BCl₃.

그림 2를 보면 이온 전류밀도는 Ar(20)/Cl₂(80)에서 가장 크며, BCl₃의 첨가량이 증가할수록 이온전류밀도는 단조롭게 감소하였다. 이는 Ar/Cl₂가 Ar/BCl₃보다 이온의 생성이 용이함을 의미한다. 한편 BCl₃가 20%에서 Cl 라디칼은 최대였으나 BCl₃를 더 첨가할수록 Cl 라디칼은 완만하게 감소하는 것으로 보아 Ar/BCl₃에서도 상당량의 Cl 라디칼이 생성됨을 알 수 있다. BCl₃ 가스의 첨가량이 증가할 때, B 라디칼은 급격한 증가를 보이나 BCl 라디칼은 완만한 증가를 보인다. BCl₃의 첨가량이 적은 조건에서 이온전류밀도와 Cl 라디칼이 많음에도 불구하고 식각속도가 낮으며, B과

BCl의 라디칼이 많은 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 percent를 나타내었다. Ar/Cl₂ 조건에서 Pb의 량이 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 검출량을 보이고 있으며, Ar/BCl₃ 조건에서는 Ar/Cl₂ 조건에서보다 검출 량이 오히려 감소하고있다. 한편 Ar/Cl₂ 조건에서는 산소(O)의 량이 약간의 증가를 보이나 BCl₃ 첨가량이 증가할수록 급격한 감소를 보인다. BCl₃의 증가에 따라, 그림 1에서 식각속도가 올라가고, 그림 2에서 B과 BCl의 라디칼이 증가하며, 또한 표 1과 같이 O의 량이 감소하는 것으로 부터, B과 BCl의 라디칼이 O와 결합하여 volatile한 B_xO_y 그리고/또는 BClO_x가 생성되어 metallic Pb, Zr, Ti을 표면으로 많이 노출시켜 Cl 라디칼과 결합할 수 있기 때문에 식각속도가 높아진다고 생각한다.

표 1. BCl₃ 첨가량 변화에 따라 식각된 PZT 막막 표면에서 relative atomic percent.

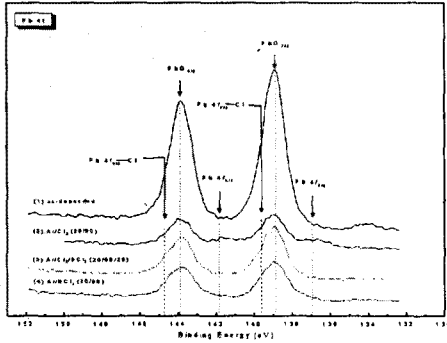
Table 1. Relative atomic percent of the etched PZT film as a function of BCl₃ gas mixing ratio.

| Gas mixing ratio | Elements | | | | | |
|--|----------|------|-----|------|-----|------|
| | Pb | Zr | Ti | O | Cl | B |
| As-deposited | 15 | 13 | 4.4 | 67.6 | 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 |

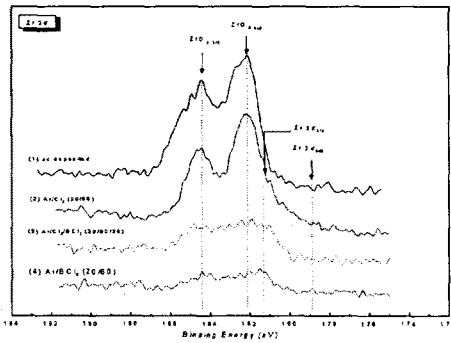
그림 3(a)는 Ar(20)/Cl₂/BCl₃의 가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 표면에서 Pb 4f narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3(a)를 보면, PbO, PbCl_x, Pb의 피크를 보여주고 있다. Pb 4f_{7/2}와 Pb 4f_{5/2}가 doublet으로 형성되기 때문에 PbO의 스펙트럼도 doublet으로 형성되며, 결합에너지는 138.9 eV와 143.8 eV에서 피크가 나타났다. 또한 PbCl_x와 Pb 4f_{7/2}의 결합에너지의 피크가 각각 139.6 eV와 136.8 eV에서 나타났다. 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 percent의 결과와도 동일한 결과를 나타낸다.

그림 3(b)는 Ar(20)/Cl₂/BCl₃의 가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 표면에서 Zr 3d narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3(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.⁵ Ar(20)/Cl₂(80) 가스 조건에서 ZrO₂

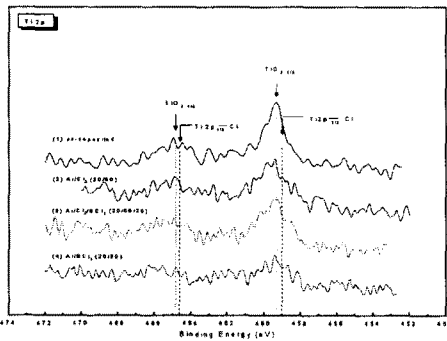
피크의 크기가 as-deposited 시료의 피크보다 크다. 이는 Ar/Cl₂의 조건에서 ZrO₂의 결합이 잘 깨지지 않는다는 증거다. 따라서 Ar/Cl₂ 조건에서 PZT박막을 식각한다면 ZrO₂에 의해 식각속도가 결정되어질 것이다.



(a) Pb 4f



(b) Zr 3d



(c) Ti 2p

그림 3. Ar(20)/Cl₂/BCl₃ 혼합비 변화에 따라 식각된 PZT 표면에서 (a) Pb 4f, (b) Zr 3d, (c) Ti 2p narrow scan 스펙트럼.

Fig. 3. (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.

거의 사라지고 있다. 이를 통해 BCl₃ 가스가 ZrO₂을 분해하는데 용이하다는 것을 알 수 있으며, BCl₃의 첨가를 통해 ZrO₂가 식각속도를 제한하는 것을 막을 수 있을 것으로 여겨진다.

그림 3(c)는 Ar(20)/Cl₂/BCl₃의 가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 표면에서 Ti 2p narrow scan 스펙트럼을 보인 것이다. 그림 3(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 가스 조건에서 PZT 식각속도를 결정하는 물질로 생각되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 ICP 장비를 이용하여 Ar/Cl₂/BCl₃ 플라즈마에서 PZT 식각을 수행하였다. Ar/BCl₃의 가스조건, 기판온도는 80 °C, 소오스 파워 500 W, 바이어스 전압은 -300 V, 챔버 압력은 20 mTorr에서 2450 A/min의 식각속도를 얻었다. BCl₃의 첨가량이 증가할수록 온도와 식각속도는 의존성이 없어졌지만, 식각속도는 증가하였다. 이는 B와 BCl의 라디칼이 O와 결합하여 B_xO_y 그리고/또는 BClO_x의 휘발성 물질을 생성하여 metallic Pb, Zr, Ti가 표면으로 많이 노출되어 Cl 라디칼과 결합이 용이하기 때문에 식각속도가 높아진다고 판단된다.

(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. 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 μm 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 Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ film", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, pp. 2505-2511, 1996
- 5) John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation Physical Electronic Division, 1992.

그러나 BCl₃의 첨가량이 증가할수록 ZrO₂의 피크가