

유도결합 플라즈마를 이용한 PZT/전극의 식각 후 전기적 특성

Electrical Characterization of PZT and Electrodes after Dry Etching in Inductively Coupled plasma

김경태*, 강명구*, 박영**, 송준태**, 이철인***, 장의구*, 김창일*
(Kyoung-Tae Kim, Myoung-Gu Kang, Young Park, Jun Tae Song, Cheol-In Lee, Eui-Goo Chang, Chang-Il Kim)

Abstract

Ferroelectric PZT thin films were fabricated on the RuO₂/Pt, Pt bottom electrode with a PZT(53/47) metal alkoxide solutions. All PZT thin films showed a uniform grain structure without the presence of rosette structure. The PZT thin films were etched as a function of Cl₂/Ar and additive CF₄ into Cl₂(80%)/Ar(20%). The etch rates of PZT thin films were 1970 Å/min at 30 % additive CF₄ into Cl₂(80%)/Ar(20%). The remanent polarization and leakage current density in PZT thin film on the RuO₂/Pt were 64.2 μC/cm², 1.4 × 10⁻⁶ respectively.

Key Words : sol-gel, PZT, ICP, Etching

1. 서론

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 박막은 비휘발성 기억소자 (FRAM)와 같은 메모리 소자뿐만 아니라 압전특성 및 초전특성을 이용한 센서 및 액추레이터 등에 응용하기 위해 널리 연구되고 있다.[1-2] 이러한 PZT 강유전체 박막은 졸겔법, 마그네트론 스퍼터링, laser ablation 등 다양한 방법에 의해 제작되어 특성평가가 이루어지고 있다. 우수한 강유전체 커패시터를 제작하기 위해서는 기본적으로 높은 유전상수와 잔류분극 및 낮은 누설전류의 특성이 요구된다. 그러

나 강유전체 물질에 교류전계를 인가함에 따라 분극 반전에 따른 강유전체 내부의 자발분극의 감소를 나타내는 피로특성을 가지고 있다. 이러한 피로특성을 감소시키기 위해 여러 가지 접근 방법이 제시되고 있다. 현재 주로 사용하고 있는 Pt 전극 대신 RuO₂, IrO₂, LSCO등 산화물 전극등을 이용하여 피로 특성을 개선하고자 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 RuO₂등의 산화물 전극의 경우 누설전류가 증가하고 잔류분극이 작다는 단점을 가지고 있다. 금속전극과 산화물 전극의 장단점을 이용하여 Pt/RuO₂, RuO₂/Pt, IrO₂/Pt, Pt/IrO₂등의 다층 전극등이 많은 연구가 진행되고 있다.[3-4] 건식 식각은 습식 식각에 비하여 더욱 집적화된 패턴 형성이 가능하며, 최근에는 chemically assisted ion etching, reactive ion etching, magnetically enhanced reactive ion etching, electron cyclotron resonance plasma 및 ICP 등과 같은 여러 장치들에서 F와 Cl 같은 할로

* 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 중앙대학교,
Fax: 02-812-9651
E-mail: kkt5648@hanmail.net)
** 성균관대학교 전자전기컴퓨터공학부
*** 안산공과대학 전기과

겐 원소가 첨가되어 있는 가스를 이용하여 PZT 박막의 건식 에칭 특성에 대한 연구들이 진행되고 있다. 그러나 ICP에 의한 식각 공정은 박막 및 전극의 물리적 손상과 화학적 부산물의 오염에 의한 전기적 특성의 손상을 가져올 수 있다.[5]

따라서, 본 논문에서는 PZT 박막을 산화물/금속 전극 위에 형성하여, 메모리 소자제조 공정에서 요구되는 식각공정을 통하여 각각의 박막의 전기적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험

사용된 기판은 p형 (100) 실리콘 웨이퍼이며, 실리콘웨이퍼 위에 Ti(50nm)와 Pt(150nm)를 스퍼터링법을 이용하여 같은 반응관 안에서 연속적으로 증착하여 제작하였으며, Ru 금속타겟을 이용하여, RF 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)법으로 증착하였다. 증착된 RuO₂의 두께는 150nm였다. PZT 박막은 졸겔(sol-gel)공정을 사용하여 제조하였다. Lead-acetate trihydrate [Pb(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. 먼저 Pb(Zr_xTi_{1-x}) O₃[x=0.52] 조성식에 따라 평량을 하였으며, 소결 시 휘발하기 쉬운 Pb-acetate를 10[wt%] 과잉 첨가하여 용액을 제조하여 사용하였다. 스핀 코팅을 이용하여 300 [°C]에서 10분간 건조와 650 [°C]에서 1 [h] 동안 열처리하여 200nm의 PZT박막을 최종적으로 제작하였다. 이와 같이 준비된 PZT 박막은 유도결합 플라즈마 시스템을 이용하여 식각을 하였다. PZT 박막의 식각에 사용된 가스로는 Ar, Cl₂/Ar, Cl₂(80%)/Ar(20%)에 CF₄를 첨가하여 실험하였다. 식각률은 α -step을 이용하여 측정되었으며, PZT 박막의 결정구조를 고찰하기 위해 XRD 분석을 수행하였으며, PZT 박막의 전기적 특성측정을 위하여 PZT박막 위에 dot mask를 이용하여 RuO₂ 상부전극을 증착 하였다. 주사현미경(SEM)을 통해 박막의 표면 및 단면형상을 관찰하였으며, 전류-전압 특성은 Keithley 617을 사용하였으며, P-E이력곡선은 RT-66A을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

PZT 박막을 ICP 장비로 CF₄/Cl₂/Ar 가스를 이용하여 식각하였다. 그림 1은 CF₄/(Cl₂+Ar) 가스 혼합비에 따라 식각된 PZT 박막의 식각률 및 전극물질

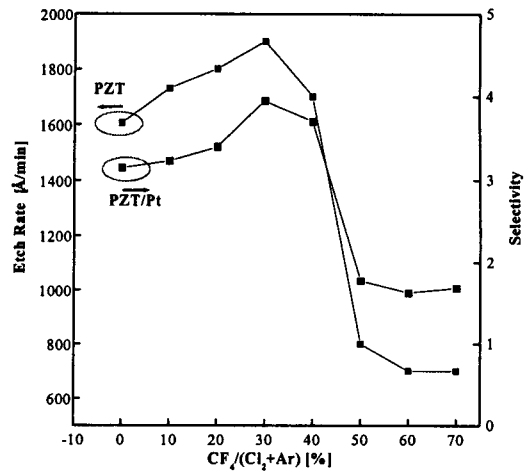


그림 1. CF₄/(Cl₂+Ar)의 가스 혼합비에 따른 PZT 박막의 식각률 및 선택비.

인 Pt에 대한 PZT 박막의 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때 식각공정 변수는 700W의 rf 전력, -200 V의 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 반응로 압력, 30 sccm의 총 가스유량과 30 °C의 기판 온도로 고정시켰다. 그림 1에서 보는 바와 같이 CF₄ 비율이 30%까지는 PZT 박막의 식각률이 증가하지만 그 이후로는 감소하는 것을 확인하였다. PZT 박막의 최대 식각률은 (Cl₂+Ar) 가스에 CF₄가스 30% 첨가의 혼합비 조건에서 1970 Å/min이었다. 이는 CF₄의 첨가에 따라 Cl₂와 CF₄ 사이에서의 반응으로 인하여 FCl과 Cl radical이 생성되어 식각률의 증가하지만 30%이상 첨가되면 오히려 Cl radical의 감소를 초래하는 것으로 판단된다[7]. 이때의 Pt에 대한 PZT 박막의 선택비는 3.95이었다.

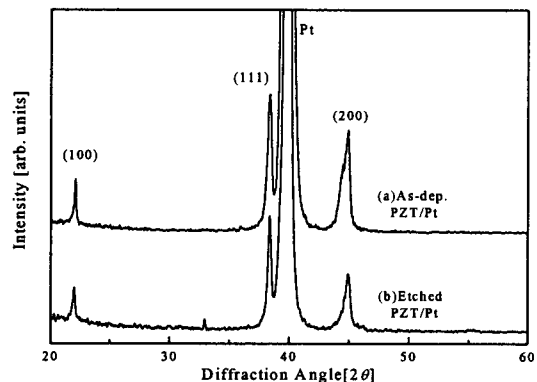


그림 2 Pt 하부전극 위에 증착된 (A) PZT 박막 및 (B) 식각된 PZT 박막의 XRD 패턴

그림2는 Pt 위에 증착된 PZT 박막 및 식각된 PZT 박막의 XRD 회절 결과를 나타내었다. 식각 전과 후의 박막은 (100), (111), (200)의 방향의 결정성을 가지고, (101)면 방향으로 지배적인 전형적인 perovskite 결정구조를 나타내었다. 식각 후 PZT 박막은 X선 회절 피크 강도가 약해지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 식각 시 스퍼터링에 의한 물리적인 손상 혹은 잔류 식각 부산물에 의한 화학적 손상이라고 사료된다.

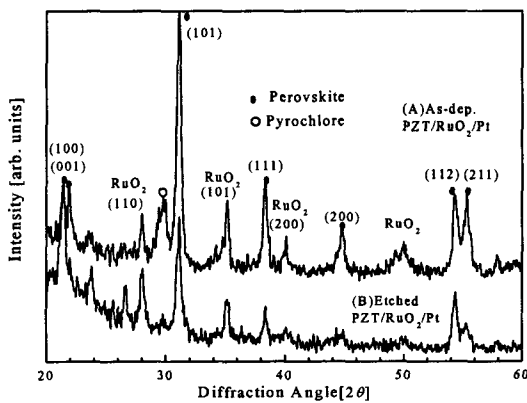


그림 3 RuO₂/Pt 하부전극 위에 증착된 (A) PZT 박막 및 (B) 식각된 PZT 박막의 XRD 패턴

그림 3은 RuO₂/Pt 위에 증착된 PZT 박막 및 식각된 박막의 XRD 회절 결과를 나타내었다. RuO₂/Pt 위에 증착된 PZT 박막은 핵 형성 site가 Pt 박막 위에 형성된 PZT 박막보다도 충분한 핵 형성 site를 가지지 못함으로 하여 다결정성의 X선 회절피크를 나타내고 있다. XRD 분석 결과 파이로글로르상이 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 일반적으로 RuO₂ 위에 증착된 PZT 박막은 두 종류의 이차상을 가지고 있다고 알려져 왔다.[6-7] 그 중 한가지는 PZT 이차상인 (Pb₂(Zr, Ti)₂O_{7-x})가 있다. 이 종류는 높은 저항(약 10¹⁰ 혹은 10¹¹-Ωcm)을 나타내고 있어 높은 누설전류를 일으키는 주요 성분이 아니다. 두 번째 이차상 종류는 PZT pyrochlore-ruthenate (Pb₂(Ru,Zr, Ti)₂O_{7-x} 혹은 lead ruthenate (Pb₂Ru₂O_{7-x})이다. 이 종류는 높은 전도 통로를 가진다. 이와 비슷하게 RuO₂/Pt 위에 증착된 PZT 박막도 높은 누설전류를 나타낼 것이라고 예상할 수 있다.

RuO₂/Pt 및 식각후 전기적 특성을 분석하기 위해

Pt 전극의 경우와 비교하여 I-V 및 P-E 특성을 조사하였다.

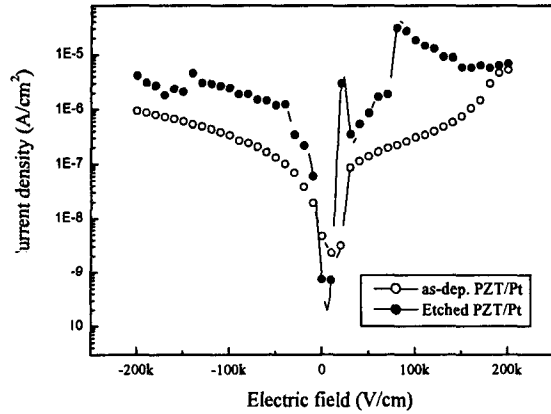


그림4. Pt 하부전극 위에 증착된 (A) PZT 박막 및 (B) 식각된 PZT 박막의 I-V 특성

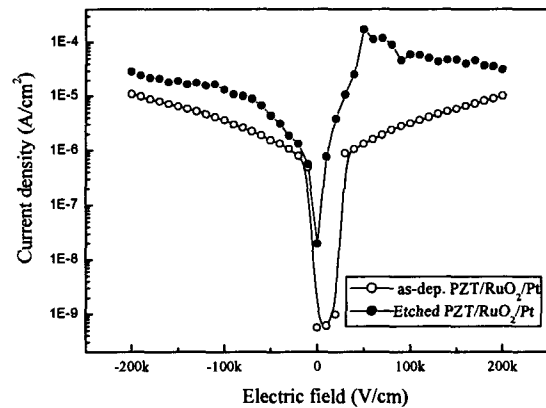


그림5 RuO₂/Pt 하부 전극위에 증착된 (A) PZT 박막 및 (B) 식각된 PZT 박막의 I-V 특성

그림4 및 5는 인가 전계에 따라 측정된 I-V 특성 곡선이다. 누설 전류는 인가전계에 따라 증가하였다. 식각된 PZT 박막의 식각 전에 비해 누설전류밀도는 증가 및 hump가 나타나고 있다. 이는 식각에 의해 박막내부에 trap site로 작용할 수 있을 것이며, 계면 사이에서 결함밀도가 증가하였기 때문이라 사료된다. Pt 전극에 증착된 PZT 박막보다 RuO₂/Pt 하부전극 위에 증착된 PZT 박막의 누설전류가 증가됨을 알 수 있었다. Pt 전극에 증착된 PZT 박막 및 식각된 PZT 박막의 누설전류는 50kV/cm에서 각각 8.5 × 10⁻⁷, 1.3 × 10⁻⁷였고, RuO₂/Pt 하부전극 위에 증착

된 PZT 박막 및 식각된 박막의 누설전류는 50kV/cm에서 각각 1.4×10^{-6} , 1.7×10^{-6} 였다.

그림 6과 7은 Pt전극에 증착된 PZT 박막과 RuO₂/Pt 하부전극 위에 증착된 PZT박막의 P-E 특성곡선을 나타내었다. 각각 전극 위에 성장한 PZT 박막의 P-E곡선은 전형적인 강유전체 특성이 나타났다. 그러나 식각된 PZT 박막의 이력곡선은 박막의 비저항이 낮아 누설전류가 전류분극과 함께 측정되어 비정상적인 이력곡선이 나타난 것으로 사료된다. Pt 전극에 증착된 PZT 박막 및 식각된 PZT 박막의 잔류분극은 각각 $71.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $63.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 였고, RuO₂/Pt 하부전극 위에 증착된 PZT 박막 및 식각된 PZT 박막의 잔류분극은 각각 $64.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $54.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 였다.

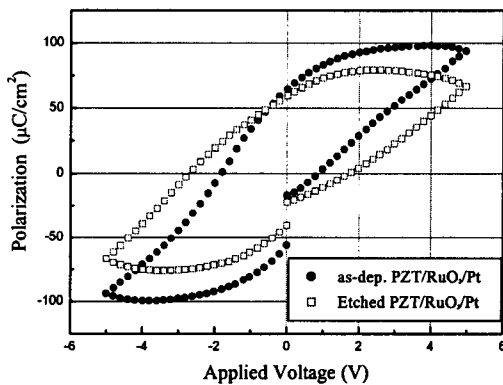


그림.6 Pt하부전극 위에 증착된 (A) PZT박막 및 (B) 식각된 PZT 박막의 P-E 특성

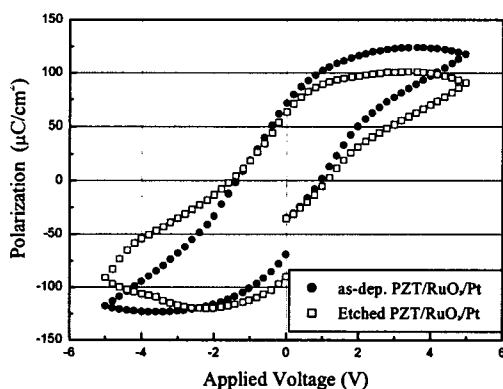


그림.7 RuO₂/Pt 하부전극 위에 증착된 (A) PZT 박막 및 (B) 식각된 PZT 박막의 P-E 특성

4. 결론

본 연구에서는 PZT 박막을 RuO₂/Pt 전극 위에 형성하여 메모리 소자제조 공정에서 요구되는 식각공정을 통하여 각각의 박막의 전기적 특성을 비교 분석하였다. XRD를 통하여 PZT 박막의 구조적 분석을 하였으며, I-V, P-E특성 곡선을 측정하였다. XRD 분석결과 RuO₂/Pt 전극 위에 형성된 PZT 박막의 경우 다결정성의 결정특성을 나타내었으며, 식각된 PZT 박막의 경우 회절피크가 작아지거나 없어짐으로써 강유전성이 저하되는 특성을 살펴 보았다. 또한 RuO₂/Pt 전극을 사용하므로써 누설전류 성분이 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 시스템 직접 반도체 기반기술 개발 사업 (COSAR) (No.00-B6-C0-00-09-00-01)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

참고 문헌

- [1] S.A.Myers and Leo. N. Chanpin: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 200, 231 1991.
- [2] T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Araujo : Jpn. J.Appl. Phys. 33, 5281 (1994)
- [3] A.I. Kingon et. al., U.S. Patent No. 5 555 486 (4 September 1996).
- [4] H.N. Al-Shareef, O. Auciello and A.I. Kingon, J. Appl. Phys. 77(5), 2146(1995).
- [5] T. H. An, J. Y. Park, G. Y. Yeom, E. G. Chang, and C. I. Kim, "Effects of BCl₃ addition on Ar/Cl₂ gas in inductively coupled plasmas for lead zirconate titanate etching", J. Vac. Sci. Technol., A18, pp.1373, 2000.
- [6] J.M. Longo, P.M. Raccach and J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 4, 191 (1969).
- [7] H.N. AlShareef, K.D. Gifford, M.S. Ameen, S.H. Rou, P.D. Hren, O. Auciello and A.I. Kingon, Ceramic Transaction 25, 97 (1992).