

# ECR 플라즈마를 이용한 Ru 박막의 식각특성 (Characteristic of Ru thin films using ECR Plasma)

함동은, 이순우, 안진호  
한양대학교 신소재공학부

## Abstract

DRAM용 capacitor의 차세대 전극물질 후보 중의 하나인 Ru 박막을 고밀도의 ECR 플라즈마를 이용하여 식각 특성 및 식각 메커니즘을 알아보려고 하였다. 식각시 Ru은 oxygen들과 결합을 하여 RuO<sub>2</sub> 화합물들을 생성하고 RuO<sub>2</sub> 화합물들은 다시 oxygen들과 결합을 함으로써 휘발성이 강한 RuO<sub>x</sub> 화합물들을 생성하였다 하지만 이러한 식각이 이루어지기 위해서는 oxygen이온들에 의한 충돌이 필요하며, Cl과 F 가스들을 첨가가 의해 충돌 이온의 에너지가 증가되어 RuO<sub>2</sub>와 O radical들의 반응성을 향상시켰다. 이에 휘발성이 좋은 RuO<sub>4</sub>들의 형성속도를 증가시킴으로써 식각 속도를 향상 시킬 수 있었다.

## 1. Introduction

반도체 소자가 고집적화, 미세화 됨에 따라 Giga-bit급 DRAM(Dynamic Random Access Memory)소자는 축적 전하량의 확보를 위해 기존의 SiO<sub>2</sub>를 대체할 수 있는 강유전체의 도입을 필요로 한다. 적용 가능한 강유전체재료로는 BaSrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 등이 있으며 이들 재료들은 박막 형성 온도가 수백도 이상으로 매우 높아 실제로 강유전체로 강유전 박막을 형성할 때 고 에너지의 산소원자가 확산되어 하부 기판을 산화시킬 수 있는 가능성이 크므로, SrMoO<sub>3</sub>, Pt, Pd, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>등이 거론되고 있으며 이에 대한 연구가 진행되어 왔다.[1-3] 이 중에서 Ru의 경우 BST같은 고유전물질의 고온 증착 과정에서의 안정성(Melting Point:2234℃)뿐만 아니라 전도성 및 식각성이 우수하고, 실리콘과의 반응이 안정하며, Pt에 비해 plasma에 의한 소자의 Damage가 적으며, 소자의 소형화를 위한 dimension의 축소에 우수한 물질로 알려져 있지만 Ru에 대한 식각 자료는 매우 부족한 실정이다.[4-5] 따라서, 본 연구에서는 Ru의 식각특성을 알아보고, 식각 생성물의 대한 연구를 통해 Ru박막의 식각 메커니즘을 알아보려고 한다.

## 2. Experimental

Si(100) wafer 위에 etch stop layer로 SiO<sub>2</sub>(300Å)를 증착하였고, Pt 박막은 DC magnetron sputter를 사용하여 2000Å 두께로 증착하였다. Ru 박막의 패터닝을 위해 hard mask 재료로 SiO<sub>2</sub>를 RF sputter로 500Å 증착 후 photoresist를 도포하였다. SiO<sub>2</sub> hard mask는 SF<sub>6</sub>와 N<sub>2</sub>가스를 사용하여 고밀도 플라즈마인 ECR(Electron Cyclotron Resonance) plasma를 사용하여 식각하였다. Ru 박막은 O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas chemistry를 사용하여 Microwave power(700-1200w), RF

bias power(0-150w), Working pressure(1-5mTorr)의 변화에 따른 식각 특성을 조사하였고, 표면의 거칠기, 박막의 표면 화학반응, 식각 프로파일 및 플라즈마의 가스특성은 각각 AFM, XPS, FE-SEM 및 OES를 통해 시편분석을 하였다.

### 3. Result and Discussion

식각에 영향을 주는 인자로는 sheath 영역에서의 self bias에 의해 형성된 electric field에 의한 가속과 scattering등의 상호작용에 의한 momentum 변동에 크게 영향을 받은 이온의 물리적인 효과와 전기적으로 중성이지만 화학적으로 불안정 상태에 있는 radical에 의한 화학적 효과에 영향을 미치는 두 가지 종류로 분류될 수 있다. ECR plasma etcher system에서는 RF power, working pressure 변화 등의 물리적 식각인자와 microwave power, gas 종류에 의한 화학적 식각인자를 조절하며 연구를 진행하였다. Fig.1은 본 연구에서의 식각 메커니즘의 모식도로써 Ru이 oxygen과 결합을 하여 RuO<sub>2</sub> 화합물을 생성하고 RuO<sub>2</sub> 화합물은 다시 oxygen과 결합을 함으로써 휘발성이 강한 RuO<sub>x</sub> 화합물들이 생성됨을 알 수가 있다. 이러한 식각이 이루어지기 위해서는 oxygen이온들에 의한 충돌이 필요하며, Cl과 F 가스들을 첨가가 의해 충돌 이온의 에너지가 증가되어 RuO<sub>2</sub>와 O radical들의 반응성을 향상시킨다. 이에 휘발성이 좋은 RuO<sub>4</sub>의 형성속도를 증가 시킴으로써 식각 속도를 향상 시킬 수 있었다. Fig.2는 O<sub>2</sub> gas를 사용하여 RF power 따른 Ru의 etch rate를 나타낸 그림인데 상온에서 인가전압이 0V 일때 약 20Å/min의 식각속도가 나타나는데 이는 Ru 박막의 식각은 Oxygen이온(O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>)들과 Ru 원자들의 화학적반응을 통해 휘발성의 식각 부산물의 생성과 제거가 이루어짐을 알 수 있고, Bias가 증가함에 따라 기판에 유입되는 Oxygen이온(O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>)들의 충돌작용 증가와 O radical 농도 증가에 따라 Ru 박막의 etch rate은 증가함을 볼 수 있었다. 하지만 positive bias 인가시에는 Ru 박막의 식각은 이루어지지 않았는데 이는 RuO<sub>4</sub> 식각 생성물의 형성 반응은 활성이온들(energetic ions)의 도움이 필요함을 의미하는데 O<sub>2</sub> gas에 Cl<sub>2</sub>와 SF<sub>6</sub> gas의 첨가에 따른 etch rate를 나타낸 Fig.3를 보면 O<sub>2</sub> gas에 10%의 Cl<sub>2</sub>와 SF<sub>6</sub> 첨가시 최대 식각 속도를 보이며, 첨가 gas 초과시 다시 식각속도 감소함을 볼 수 있다. 이는 Optical Emission Spectroscopy(OES) 분석결과(Fig4) oxygen의 농도와 식각속도의 변화 경향이 일치하는 것을 볼 수 있다. 즉 O radical의 농도가 증가할수록 Ru 박막의 etch rate은 증가하며, 소량의 Cl과 F gases 첨가는 O radical의 농도를 증가시키는 것으로 볼 수 있다. 하지만 Cl과 F의 농도변화에는 Ru 박막의 식각엔 무관한 것으로 알 수 있었다. 또한 식각 후 표면 분석을 통하여 식각 과정중의 화합물의 형성여부를 확인하기 위해서 패터닝을 하지 않은 Ru 박막을 식각 과정과 동일하게 플라즈마에 노출한 후 XPS 분석을 하였다(Fig.5). Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> , SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 모두 282.5eV 부근과 283.3eV부근에서 RuO<sub>3</sub>, RuO<sub>4</sub>의 식각 생성물을 관찰할 수 있었는데 예상되었던 RuCl<sub>x</sub>, RuF<sub>x</sub> 화합물은 관찰되지 않음으로써 Ru 박막의 식각에선 RuO<sub>x</sub>화합물이 생성됨으로써 식각이 진행되어짐을 알 수 있다. surface roughness를 살펴보면 실험 후 상대적으로 조금 높은 RMS값을 보이고 있지만, Cl<sub>2</sub>를 첨가시 SF<sub>6</sub> 첨가시보다 다소 낮은 표면거칠기를 가지는 것을 알 수 있다.(Fig.6) 표면거칠기는 전극 성질에 있어서 매우 중요한데 이는 거칠기가 클수록 유전체와의 전극 계면에서 누설전류를 야기시키어 소자의 특성을 저하시키기 때문이다. 마지막으로 최종적인 Ru 박막의 식각 profile을 FE-SEM을 통하여 확인해보면 SF<sub>6</sub>를 첨가했을 때보단 Cl<sub>2</sub>를 첨가했을

때 O radical의 생성을 증가시켜 더 우수한 식각 profile을 얻을 수가 있었다.(Fig.7)

## Reference

- [1] W. Pan and et al., J. Mater. Res.,13, 362 (1998)
- [2] T. Shibano and et al., J. Vac. Sic. Technol. A 17, 799, (1999)
- [3] Takashi Yunogame, Takano Kumihashi, Jpn. J. Appl. Phys. 37, p.6934 (1998)
- [4] Y.S.Huang, P.C.Liao., Solar Energy Material & Solar Cells 55 (1998) 179-197
- [5] J.H.Huang, J.S.Chen, Thin Soild Films 382 (2001) 139-145

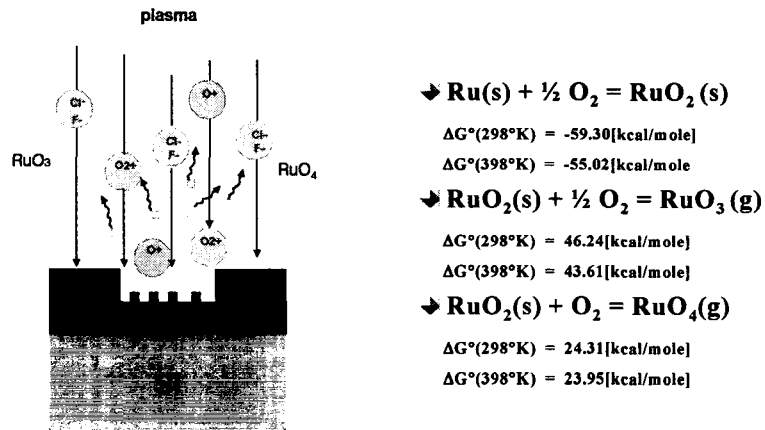


Fig.1 Etching mechanism of Ru film

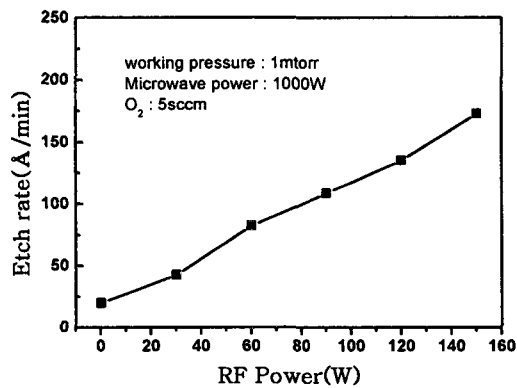


Fig.2 Etch property of Ru film etched with O2 gases.

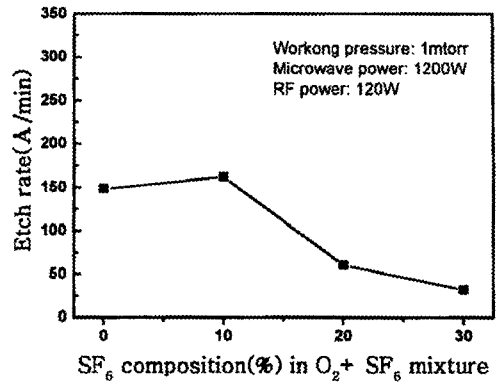
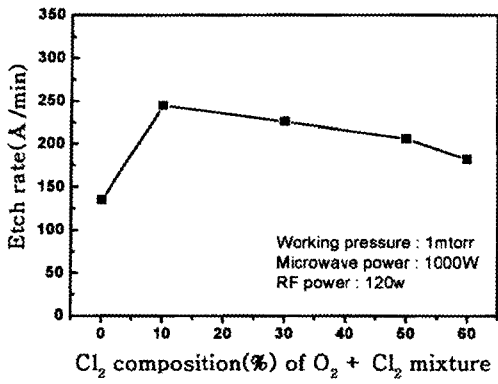


Fig.3 Etch rates of Ru film etched with Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> gases

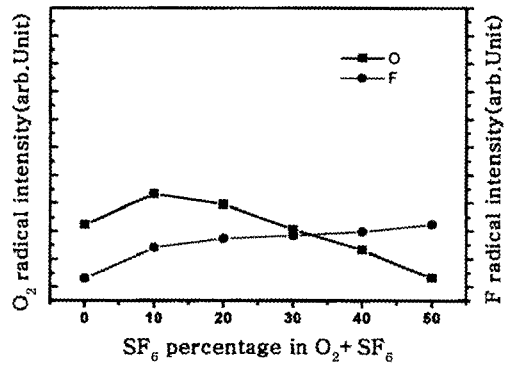
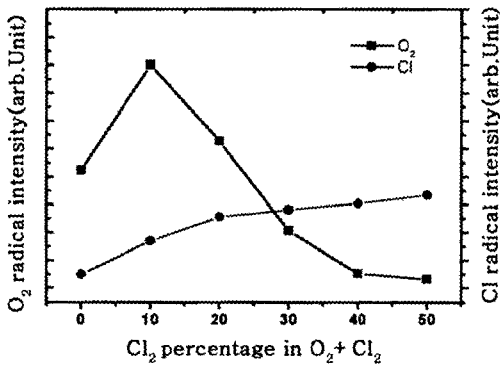


Fig.4 O<sub>2</sub> radical intensity as function of gas species

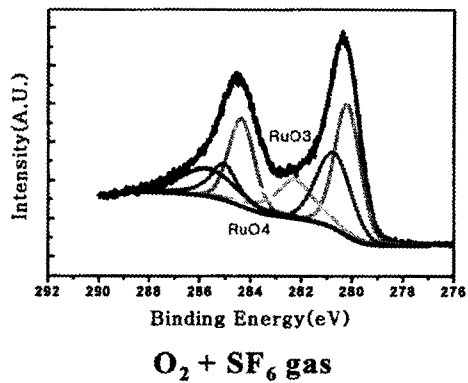
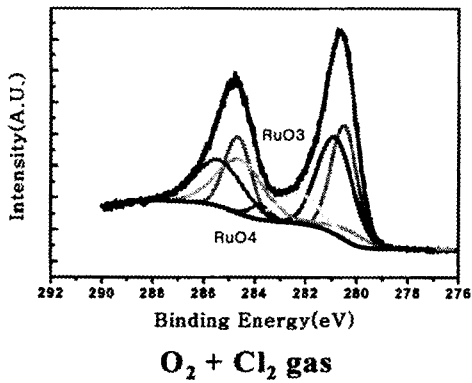
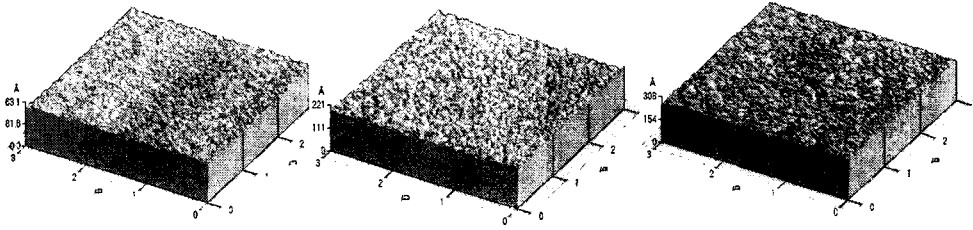


Fig.5 XPS spectrum of Ru 3d of the Ru surface



**Before etching**

**RMS : 3Å**

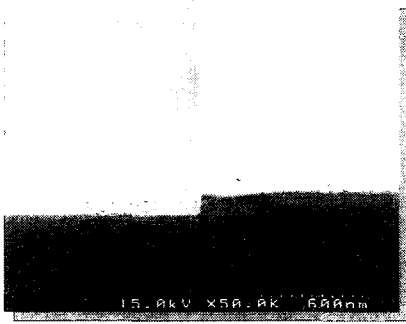
**Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> etching**

**RMS : 3.8-5Å**

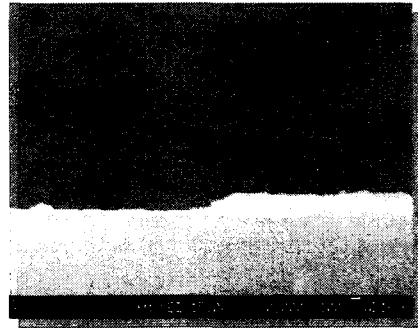
**SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> etching**

**RMS : 5-6Å**

Fig.6 AFM Image of Ru film surface



**Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> gas**



**SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> gas**

Fig.7 Etching profiles of patterned Ru film by SEM