

論文2000-37SD-3-1

# 고밀도 플라즈마를 이용한 PZT용 Pt/RuO<sub>2</sub> 이중박막의 식각 (Dry Etching of Pt/RuO<sub>2</sub> for Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> by High Density Plasma)

李鍾根\*, 朴世根\*

(Jong Geun Lee and Se-Geun Park)

## 요 약

나선형태의 평면 안테나를 갖는 유도결합형 플라즈마를 이용하여 PZT용 Pt/RuO<sub>2</sub> 전극을 건식식각하였다. 누설전류 억제특성이 우수한 Pt와 건식식각이 용이한 RuO<sub>2</sub> 박막의 장점을 동시에 이용하기 위하여 PZT의 하부전극으로 Pt/RuO<sub>2</sub>의 2중층을 시도하였다. 우선 Pt와 RuO<sub>2</sub> 박막 각각에 대하여 플라즈마의 여러조건에 따라 식각율과 선택비를 조사하였다. 조사된 공정기체는 O<sub>2</sub>와 Cl<sub>2</sub>의 혼합기체이며, 패터닝을 위해 사용한 마스크재료는 SiO<sub>2</sub> 산화막이었다. Cl<sub>2</sub>의 함량이 증가함에 따라 Pt의 식각율은 점점 증가하지만, RuO<sub>2</sub>의 경우에는 Cl<sub>2</sub>의 함량이 처음 10% 정도까지 증가할 때에는 RuO<sub>2</sub>의 식각율이 급격히 증가하지만 더 이상의 Cl<sub>2</sub> 함량에서는 식각율이 점차 감소하였다. Pt/RuO<sub>2</sub>의 2중층을 동시에 식각하기 위한 최적의 기체혼합비를 구하였으며, 0.5 마이크로급의 미세패터닝을 시도하였다.

## Abstract

Inductively coupled plasma (ICP) excited by a spiral planar antenna is used to etch electrodes for PZT capacitors. Pt/RuO<sub>2</sub> bilayers are tested as bottom electrodes for PZT capacitors in order to utilize better leakage characteristics of Pt and easy etch characteristics of RuO<sub>2</sub> at the same time. The etch rates and selectivities to SiO<sub>2</sub> hard mask have been measured for each of Pt and RuO<sub>2</sub> in terms of various plasma conditions. As Cl<sub>2</sub> ratio increases in O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> mixture, the etch rate of Pt increases while that of RuO<sub>2</sub> reaches the highest near 10 % of Cl<sub>2</sub>. Optimum gas mixture ratio has been determined for etching Pt and RuO<sub>2</sub> bilayers sequentially, and sub-half micron patterning is demonstrated.

## I. 서 론

Pt나 RuO<sub>2</sub>는 차세대 반도체소자나 기억소자에 적용

\* 正會員, 仁何大學校 電子材料工學科

(Department of Electronic Materials Engineering, Inha University)

※ 본 논문은 1997년도 인하대 교내연구비지원으로 수행되었으며 PZT 박막 증착을 하여준 한양대학교 전자재료실에게 감사를 드립니다.

接受日字:1999年9月28日, 수정완료일:2000年2月15日

될 강유전체나 고유전율박막의 캐파시터구조에서 하부 전극재료로서 많은 연구가 되어왔다. PZT나 BST계열의 박막은 제작 과정에 산소 분위기에서의 고온처리(600℃ 이상)를 포함하기 때문에 이러한 환경을 견딜 수 있는 전도성재질이어야하며, RuO<sub>2</sub>나 Pt는 이러한 조건을 만족시킨다. 전기적특성이나 신뢰도 측면에서 Pt 전극에 형성된 PZT나 BST는 RuO<sub>2</sub>에 형성된 경우에 비하여 보다 적은 누설전류와 좋은 유전 특성을 보여왔다. 그러나 Pt 박막의 건식식각은 일반적인 플라즈마조건에서는 휘발성화합물을 형성하기가 어렵기 때문에<sup>1, 2</sup> RuO<sub>2</sub>에 비하여 패터닝하기에 어려움이 많다. 즉, Pt는 일반적인 식각공정온도(100℃ 이하)에서는 어떤

공정기체와도 휘발성의 화합물을 쉽게 형성하지 않으며, 따라서 낮은 식각율과 잔여물형성 등의 문제점을 안고 있는 것이다. 최근에 Ar/Cl<sub>2</sub>와 Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>를 이용한 건식식각에서 150°C의 공정온도에서 잔여물이 없으면서도 비교적 높은 식각율과 선택비를 얻은 결과가 보고되었다.<sup>[2]</sup> 그러나 또다른 Pt의 문제점은 박막의 두께가 보다 커지면 PZT의 특성 강화를 위하여 필요한 후속 열처리과정에서 힐록(Hillock)을 형성하게 된다는 것이다.<sup>[3]</sup> 또한 Pt전극은 열안정성이 취약하여 TiN 같은 확산방지막이 필요하다.<sup>[4]</sup>

반면에 RuO<sub>2</sub>에 형성된 PZT 박막은 비록 누설전류 특성은 취약하지만 피로현상(Fatigue)면에서는 우월하며<sup>[5]</sup> 특히 건식식각은 Pt에 비하여 매우 유리하다.<sup>[6, 7]</sup> RuO<sub>2</sub>는 열적으로 안정하여 확산방지막이 불필요하며 산소기체를 이용하여 쉽게 식각이 된다. RuO<sub>2</sub>에 대한 식각은 O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub> 등의 기체를 이용한 결과에서는 식각율이 30 nm/min 정도로 매우 낮았으나,<sup>[6]</sup> Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>를 이용한 최근의 연구에서는 250 nm/min 이상의 좋은 결과를 얻을 수 있었다.<sup>[7]</sup>

본연구에서는 PZT 캐패시터의 하부전극으로써 최초로 시도된 Pt/RuO<sub>2</sub>의 가능성을 전기적특성을 관찰함으로써 확인하고자 하였으며, 유도결합 플라즈마(ICP)를 이용하여 고밀도의 O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마를 발생시키고 그 식각특성을 조사하였다. Pt/RuO<sub>2</sub> 전극을 사용하여 누설전류를 억제하면서도 패터닝이 가능한 좋은 식각공정을 개발하고자 하였다.

## II. 실험

본 실험에서 사용한 식각반응로는 ICP장비로써, 나선형(spiral)으로 감긴 평면 안테나에 연결된 13.56 MHz의 전력이 quartz창을 통하여 공급되며 유도된 시변화 전기장에 의하여 고밀도의 플라즈마를 발생시킨다. 시료에 걸리는 bias용 RF power 연결구조 등이 나타난 상세한 구조도는 기보고된 논문에 나타나 있다.<sup>[2]</sup> Chiller가 연결된 wafer stage를 이용하여 식각중에 시료의 온도는 100 °C가 넘지 않도록 하였다. 플라즈마 특성은 Single Langmuir Probe와 Optical Emission Spectrometer 그리고 Quadrupole Mass Spectrometer를 사용하여 분석하였다.

Si 웨이퍼에 열산화막을 형성하여 기판을 준비하였

고, 상온에서 두께 200nm의 RuO<sub>2</sub> 박막을 RF 마그네트론 스파터링으로 증착시킨 후에 계속하여 여러 두께의 Pt 박막을 DC 마그네트론 스파터링으로 증착하여 Pt/RuO<sub>2</sub> 구조의 하부전극을 형성하였다. 누설전류특성을 측정할 시료는 Pt/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 위에 PZT박막을 RF 마그네트론 스파터링법으로 200 nm 증착하고 결정화를위해 산소분위기에서 600 °C에서 열처리하였다. 기준을 삼기 위한 PZT 박막은 RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si의 기판에 증착하고 650°C에서 열처리하였다. Al 상부전극은 RF 마그네트론 스파터링법으로 형성하여 캐패시터 구조를 완성하였다.

식각율과 선택비의 측정을 위하여 300 nm 두께의 Pt 박막과 400 nm 두께의 RuO<sub>2</sub> 박막을 SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 스파터링법으로 각각 증착하였고 hard mask로 사용된 SiO<sub>2</sub> 산화막은 PECVD법으로 준비하였다. 시료의 일부를 가리고 일정시간 동안 식각을 행한 후에 생긴 계단의 높이를 측정하여 Pt, RuO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 식각율을 각각 구하고 선택비를 계산하였다.

Line/space가 0.4um/0.4um인 test pattern을 이용하여 Pt/RuO<sub>2</sub> 전극위에 증착된 200 nm의 PECVD oxide를 우선 CF<sub>4</sub> 기체를 바탕으로한 Reactive Ion Etcher (RIE)에서 패터닝하였다. 이 PECVD oxide는 Pt/RuO<sub>2</sub> 전극의 패터닝 과정에서 hard mask로 사용된다.

## III. 결과 및 토의

그림 1은 Al/PZT/Pt/RuO<sub>2</sub> 캐패시터의 누설전류의

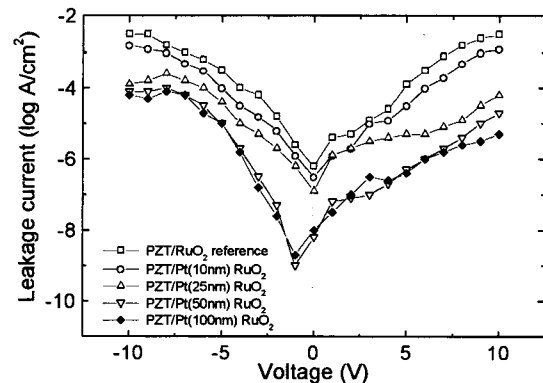


그림 1. Pt 두께에 따른 Al/PZT/Pt/RuO<sub>2</sub> 캐패시터의 누설전류

Fig. 1. Leakage current curves of Al/PZT/Pt/RuO<sub>2</sub> capacitors as a function of Pt thickness.

크기를 전류-전압 (I-V) 곡선으로 구한 것이며, Pt 두께에 따라 관찰한 결과이다. Pt박막이 전혀 없는 기준 시료에 비하여 Pt의 두께가 50 nm까지 증가할수록 PZT의 누설전류 크기가 감소함을 알 수 있다. 그이상의 두께에서는 더 이상의 개선은 관찰되지 않았다. 50 nm 두께의 Pt/RuO<sub>2</sub> 전극의 경우에는 Pt가 없는 기준 시료보다 누설전류가 100배에서 1000배까지나 감소하였다. 이는 Pt/RuO<sub>2</sub> 전극이 PZT와 Pt 사이의 우수한 계면특성을 유지하며 PZT박막의 질이 개선되기 때문으로 본다.

본실험에 사용된 ICP 식각장비에서 Ar 플라즈마를 발생시키고 측정한 결과, 1 KW의 source RF power와 10 mTorr의 공정압력에서 전자온도는 4~6 eV정도, 그리고 이온밀도는 10<sup>12</sup> /cm<sup>3</sup> order로써 높음을 확인할 수 있었다.<sup>[2]</sup> Pt와 RuO<sub>2</sub>의 두가지 재료에 대한 식각특성을 Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>의 기체에 대하여 조사하였다. Ar/Cl<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하였을 경우에 Pt에 대하여는 보다 더 높은 식각율과 선택비를 얻을 수 있으나,<sup>[2]</sup> RuO<sub>2</sub>의 식각에는 효율적이지 못하였다. 한편 O<sub>2</sub> 플라즈마는 Pt를 상온에서는 거의 식각시키지 못한다. 따라서 두가지 박막을 모두 식각시킬 수 있는 Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 기체를 공정기체로 하였다. 그림 2에 Pt와 RuO<sub>2</sub> 그리고 마스크로 사용될 PECVD SiO<sub>2</sub>에 대한 각각의 식각율을 Cl<sub>2</sub>의 혼합비에 따라 측정한 결과를 보였다.

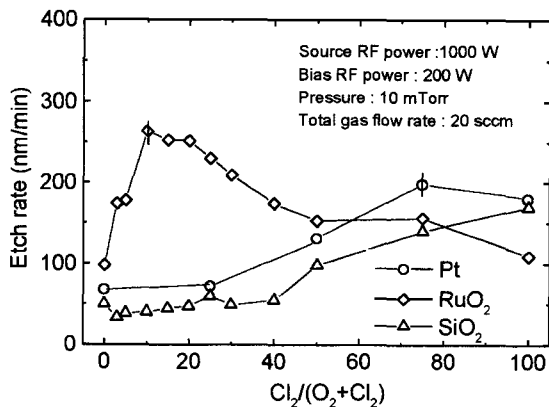


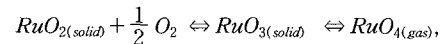
그림 2. Cl<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 기체 혼합비에 따른 Pt, RuO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub> 박막의 식각율

Fig. 2. Etch rates of Pt, RuO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> as a function of Cl<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gas mixture ratio.

Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마에서의 Pt의 식각반응기구는 물리적 스파터링 효과가 매우 크지만 화학적 반응에 의해 상

승효과가 있는 것으로 보고되었다. 식각율이 순수한 Ar 플라즈마에 비하여 증가함은 물론, fencing현상(마스크 재료의 측면에 재증착되는 현상)이나 residue가 관찰되지 않는 것이 이를 말해준다. Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서는 ion-assisted chemical reaction의 역할이 크며, 25%정도까지의 O<sub>2</sub>의 첨가에도 이러한 효과는 지속되어 Pt의 식각율은 200 nm/min 정도를 유지하고 있음을 알 수 있다. Cl<sub>2</sub>는 Pt와 반응하여 PtCl<sub>2</sub> 또는 PtCl<sub>4</sub> 같은 화합물을 형성할 수 있다. 산소가 25%이상으로 첨가되면 보다 무거운 Cl<sub>2</sub>에 의한 물리적 스파터링 효과가 급감하면서 Pt의 식각율은 점진적으로 감소함을 그림 2에서 볼 수 있다. 산화막의 식각율도 산소의 혼합비가 증가하면 역시 감소하는데, 이는 보다 무거운 Cl<sub>2</sub>에 의한 물리적 스파터링 효과가 감소하기 때문이다. Pt와 SiO<sub>2</sub> 산화막 사이의 식각선택비는 기체의 혼합비에 크게 영향을 받지 않고 있으며 약 1.5 - 2.0 정도의 값을 유지하고 있다. 이는 산화막이 Pt 패터닝에 대한 마스크재료가 될 수 있음을 말해준다.

그림 2에서는 또한 RuO<sub>2</sub>의 식각율이 100%의 산소 플라즈마에서는 100 nm/min 이었으나 10% 정도의 Cl<sub>2</sub>이 첨가되면 270 nm/min까지 증가하며 그이상의 Cl<sub>2</sub>에서는 점차 감소한다는 것을 알 수 있다. SiO<sub>2</sub>와의 선택비 역시 10%의 Cl<sub>2</sub> 첨가에서 최대값인 약 6.0 정도를 얻을 수 있다. Ru의 휘발성 화합물에는 RuO<sub>4</sub>, RuCl<sub>3</sub> 등이 있으며, 이 중에서 RuO<sub>4</sub>의 증기압이 훨씬 더 높으며 승화에너지도 RuCl<sub>3</sub>의 3.48 eV보다 RuO<sub>4</sub>는 0.57 eV로 매우 낮기 때문에<sup>[8]</sup> RuO<sub>4</sub>의 형성이 주 식각반응으로 생각된다. 100% O<sub>2</sub> 플라즈마에서는



$RuO_{3(solid)} + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons RuO_{4(gas)}$ 의 반응경로를 통한 식각반응이 주됨을 알 수 있다. Cl<sub>2</sub>의 첨가는 RuO<sub>2</sub>나 RuO<sub>3</sub>의 보다 효과적인 분해를 통해 이러한 반응의 촉진시키는 효과와 RuCl<sub>3</sub>의 형성이라는 또다른 반응경로를 제공하기 때문에 식각율이 급격히 상승하는 것으로 보인다. 그러나 보다 많은 Cl<sub>2</sub>의 첨가는 물리적 스파터링 효과는 커지지만 휘발성 화합물인 RuO<sub>4</sub>의 형성에 대한 역반응도 증가하여 전체적으로 볼 때에는 식각율은 점진적으로 감소하게 된다고 생각된다. 그림 3은 Cl 기체의 혼합비에 따라 변화하는 두 래디칼, O\*(777nm)와 Cl\*(726nm)의 peak intensity를 Optical Emission

Spectrometer로 측정한 결과이다. Cl<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 O\*는 급격히 감소하고 Cl\*는 증가함을 알 수 있다.

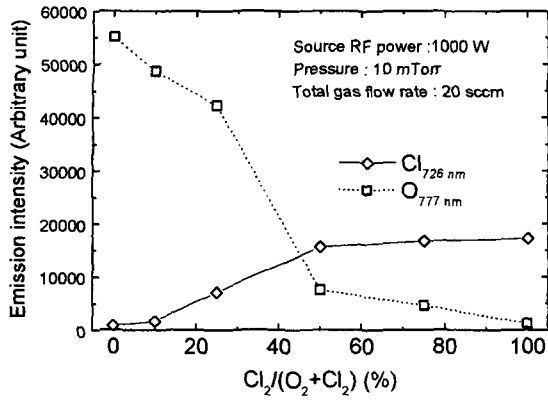


그림 3. Cl<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 기체 혼합비에 따른 산소와 염소 래디컬의 emission intensity

Fig. 3. Optical emission intensities of O and Cl radicals as a function of Cl<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gas mixture ratio.

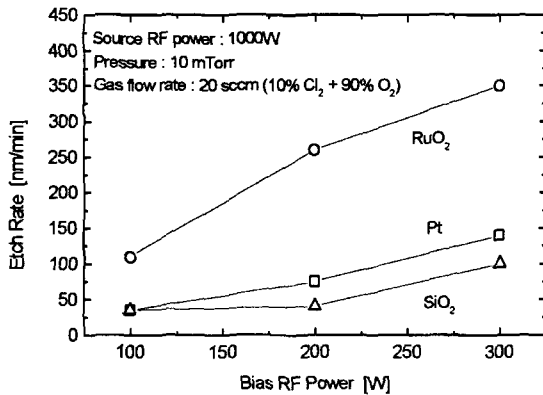


그림 4. Bias용 RF power에 따른 Pt, RuO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub> 박막의 식각율

Fig. 4. Etch rates of Pt, RuO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> as a function of bias RF power to the wafer stage.

Wafer stage에 연결된 RF power를 증가시키면 stage에 dc self bias가 생기며, 이로 인해 이온의 운동 에너지가 증가하며 식각율도 증가하게 된다. 물리적 스파터링 효과가 추가 되면서 Pt와 RuO<sub>2</sub> 모두의 식각율이 증가하였으며 산화막의 경우는 그 증가율이 다소 적음을 알 수 있다. 이러한 현상을 그림 4에 RuO<sub>2</sub>와 Pt에 대하여 Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>의 기체혼합비가 0.1인 조건에서 측

정한 결과로써 제시하였다.

이상을 종합하여보면 Pt의 식각에는 25%의 O<sub>2</sub>와 75%의 Cl<sub>2</sub>의 기체혼합비가 최대의 식각율과 선택비를 주지만, RuO<sub>2</sub>의 경우에는 90%의 O<sub>2</sub>와 10%의 Cl<sub>2</sub>의 혼합비에서 최대의 식각율과 선택비를 얻을 수 있었다. 그러나 2중층의 Pt/RuO<sub>2</sub> 전극을 실제로 패터닝할 경우에 각 박막재질에 따라 공정조건을 변경하면서 식각을 하는 것은 end-point detection 측면에서 매우 어려우며 또한 공정의 질적인 면에서도 재현성을 보장하기 어렵다. 따라서 Pt와 RuO<sub>2</sub>의 식각을 하나의 공통조건에서 수행하는 것이 공정제어측면에서 유리하다. PZT 캐패시터의 전기적특성에서 보듯이 Pt는 50 nm 두께이하에서도 우수한 특성을 보이고 있으므로 보다 두꺼운

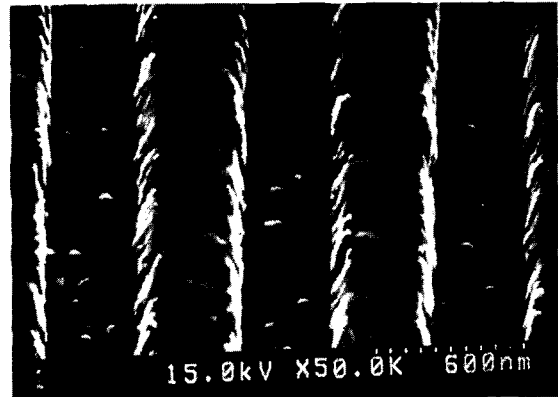


그림 5. 산화막 마스크가 정의된 Pt/RuO<sub>2</sub> 이중층의 전자현미경 사진

Fig. 5. SEM photo of Pt/RuO<sub>2</sub> bilayer masked by oxide patterns.

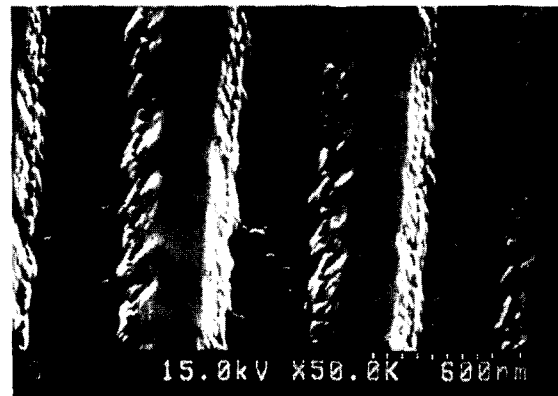


그림 6. 식각된 Pt/RuO<sub>2</sub> 이중층의 전자현미경 사진

Fig. 6. SEM photo of partially patterned Pt/RuO<sub>2</sub> bilayer.

RuO<sub>2</sub> 위주의 공정조건을 채택할 수 있다. 그림 5는 마스크층인 SiO<sub>2</sub>를 패터닝한 직후의 전자현미경사진이다. 결정화된 RuO<sub>2</sub> 때문에 표면의 거칠기가 다소 심하지만 패터닝을 위한 것이기에 식각의 목적에는 별문제가 없다고 생각한다. 90%의 O<sub>2</sub>와 10%의 Cl<sub>2</sub>의 혼합기체를 사용하였으며, RF power를 1 Kw, self-bias를 위한 bias power를 200 W, 그리고 챔버압력을 10 mTorr에서 패터닝을 진행한 후의 사진이 그림 6에 나타나 있다.

#### IV. 결 론

우수한 전기적인 특성과 신뢰성을 얻기 위하여 얇은 Pt와 보다 두꺼운 RuO<sub>2</sub> 박막을 이중층으로 된 전극을 PZT의 하부전극으로 응용하고자 하였다. PZT 캐패시터의 누설전류를 조사하고 Pt/RuO<sub>2</sub>의 식각특성을 관찰하여 그 가능성을 확인하였다. Pt의 두께는 50 nm이하로 작기 때문에 RuO<sub>2</sub>의 식각에 최적인 혼합기체 비율, 즉 90%의 O<sub>2</sub>와 10%의 Cl<sub>2</sub>를 선택하여 패터닝을 수행하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Nishikawa, Y. Kusumi, T. Omori and K. Namba, "Platinum etching and plasma characteristics in RF magnetron and Electron Cyclotron Resonance plasma," Jpn. J. Appl. Phys. vol. 32, pp 6102-6108 (1993).
- [2] 이희습, 이종근, 박세근, 정양희, "고밀도 플라즈마에서 규소산화막을 마스크로 이용한 백금박막의 패터닝," 대한전자공학회논문집, 34권 D편 3호, pp 87-92 (1997)
- [3] P. D. Hren, S. Rou, M. S. Ameen and A. I. Kington, "Bottom electrodes for integrated Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films," Integrated Ferroelectrics, vol. 2, pp 311-325 (1992).
- [4] H. N. Shareef et al., "Bottom electrode for ferroelectric thin films," Proc. 4th Int. Symp. on Integrated Ferroelectrics, pp 181-196 (1992).
- [5] D. P. Vijay and S. B. Desu, "Electrode for PZT Ferroelectric thin films," J. Electrochem. Soc., vol. 140, pp 2640-2645 (1993).
- [6] W. Pan and S. B. Desu, "Reactive ion etching of RuO<sub>2</sub> thin films using the gas mixture O<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub>," J. Vac. Sci. Technol. vol. B-12, pp 3208-3213 (1994).
- [7] 이종근, 정형섭, 박세근, 전면석, 최덕균, "ICP etching of RuO<sub>2</sub> thin films," 제4회 한국반도체 학술대회 논문집, pp 311-312 (1997)
- [8] K. Tokshiki, "Effect of Cl<sub>2</sub> addition to O<sub>2</sub> plasma on RuO<sub>2</sub> etching," Proc. Dry Process Symp., pp 73-78 (1994).

#### 저 자 소 개

李 鍾 根(正會員) 第34卷 D編 第3號 參照

朴 世 根(正會員) 第34卷 D編 第3號 參照