

CF₄/O₂ gas chemistry에 의한 Ru 박막의 식각 특성

Etching characteristics of Ru thin films with CF₄/O₂ gas chemistry

임규태*, 김동표*, 김창일*, 최장현**, 송준태**

(Kyu-Tae Lim, Dong-Pyo Kim, Chang-Il Kim, Jang-Hyun Choi, Joon-Tae Song)

Abstract

Ferroelectric Random Access Memory(FRAM) and MEMS applications require noble metal or refractory metal oxide electrodes. In this study, Ru thin films were etched using O₂+10% CF₄ plasma in an inductively coupled plasma(ICP) etching system. The etch rate of Ru thin films was examined as function of rf power, DC bias applied to the substrate. The enhanced etch rate can be obtained not only with increasing rf power and DC bias voltage, but also with small addition CF₄ gas. The selectivity of SiO₂ over Ru are 1.3. Radical densities of oxygen and fluorine in CF₄/O₂ plasma have been investigated by optical emission spectroscopy(OES). The etching profiles of Ru films with an photoresist pattern were measured by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The additive gas increases the concentration of oxygen radicals, therefore increases the etch rate of the Ru thin films and enhances the etch slope. In O₂+10% CF₄ plasma, the etch rate of Ru thin films increases up to 10% CF₄, but decreases with increasing CF₄ mixing ratio.

Key Words: FRAM, Ru, Etching, CF₄/O₂, ICP, OES, FE-SEM

1. 서론

최근 고집도의 FRAM 메모리와 MEMS 소자를 제작 하기 위하여 현재 PZT (PbZr_{1-x}Ti_xO₃) 와 SBT (SrBi₂Ta₂O₉), 그리고 BLT (Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂)가 이용되고 있다. 이들 강유전체 재료는 산화물로서 그 박막의 형성은 수 백 °C에서 수행되고, 박막의 형성 중, 고 에너지의 산소 분자 및 원자에 의하여 기판 표면이 산화될 가능성이 크기 때문에 하부 전극에는 산화가 어려운 금속(Pt, Ru), 산화하여도 산

화물이 도전성을 갖는 금속(RuO₂, IrO₂, CeO₂, Y₂O₃), 혹은 도전성 산화물 등의 물질을 사용하게 된다. 이러한 물질들은 강유전체 박막을 증착시킬 때 필요한 높은 온도의 산소 분위기에서 열적으로 안정적이기 때문에 강유전체 박막의 특성은 대부분 이들 전극 재료 위에 형성된 막에서 연구되고 있다. RuO₂를 전극 재료로 사용하여 강유전체 박막을 형성 할 경우 Pt에 비하여 높은 전기 전도도와 강유전체 박막에 대하여 lattice mismatch가 적고, 강유전체의 피로누적 특성을 개선시킬 수 있었다고 보고하고 있다[1-3]. FRAM 메모리 소자의 고집적화를 위하여 전식 식각 공정을 이용한 미세 패턴의 형성이 필요하다.

본 연구에서는 강유전체 메모리의 전극으로 사용될 Ru 박막을 CF₄/O₂ 플라즈마를 이용하여 식각하였고, 식각 변수인 가스 혼합비에 따른 식각 속도를 α -step를 이용하여 측정하였다. 챔버안의 플라즈

* 중앙대학교 전자전기공학부

서울시 동작구 흑석동 221 FAX: 02-812-9651

(E-mail : goodfriend76@hotmail.com)

** 성균관대학교 정보통신공학부

마 상태를 측정하기 위해 OES (optical emission spectroscopy)를 사용 하였다. RuF_x 가 표면에 존재 할 수 있을 가능성을 보기위해 식각된 Ru 박막의 표면을 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하였다. 휘발성인 RuF_{3-4} 화합물이 식각 공정 시 측벽 보호막으로 작용하여 F 라디칼에 의한 등방성 식각을 방지해 프로파일이 개선된 것으로 판단 된다. 이러한 결과로 CF_4 가스가 식각 부산물인 RuF_{3-4} 를 형성시키고, 표면과 측벽에 존재하여 O_2 만으로 식각 할 때보다 식각형상을 향상시키는 것으로 판단된다.

2. 실험방법

본 실험을 위하여 0.85~1.15 $\Omega \cdot cm$ 의 비저항을 갖는 p형, 4인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판의 세척 및 자연 산화막을 제거하기 위하여 1 : 4의 $H_2SO_4 : H_2O_2$ 및 10 : 1의 $H_2O : HF$ 용액과 탈이온수(deionized water)를 사용하였고, rf Anelva SPF-201B 스퍼터 시스템에 Ru 세라믹 single target을 사용하여 5000Å의 Ru박막을 증착하였다. Ru 박막의 증착은 100% Ar 가스로 5 mTorr 압력에서 수행되었다.

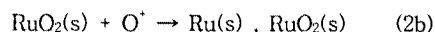
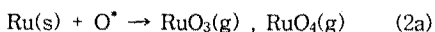
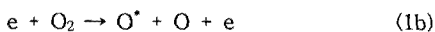
Ru 박막의 식각은 ICP 식각 장비를 이용하여 CF_4/O_2 가스 혼합비에 따라 식각하였다. 이 때 ICP는 석영창 위에 나선형의 inductive 코일이 있고, 이 코일과 웨이퍼 전극에 13.56MHz의 rf power를 인가했다. 식각 가스와 부산물들은 900 l/s의 터보 펌프로 배출시킨다. 가스 혼합비에 따라 식각할 때 700W rf 전력과 -200V DC bias 전압을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 식각 메커니즘

강유전체 메모리 캐패시터의 전극 재료로서 사용될 Ru 박막의 식각에 관한 최근 논문들에 따르면 ECR 이나 ICP O_2 플라즈마 내에서 Ru의 식각 메커니즘은 그림 1과 같이 정의하고 있다[4-6].

Ru 박막 표면에서 O와 F의 식각 반응은 다음과 같고 같은 반응에 의하여 이루어지고 있다.



O와 F 라디칼, O와 CF_3 이온의 생성은 식(1)에 나타나고[6], 이러한 이온과 라디칼은 Ru와 반응한다. 위의 식(2)에 의해, O 라디칼과의 반응에 의한 휘발성 식각 부산물인 RuO_3 와 RuO_4 의 형성과 O^+ 이온의 스퍼터 효과에 의하여 Ru 박막은 식각된다[7]. 또, RuF_{5-6} 와 같은 식각 부산물도 식각률 향상에 도움을

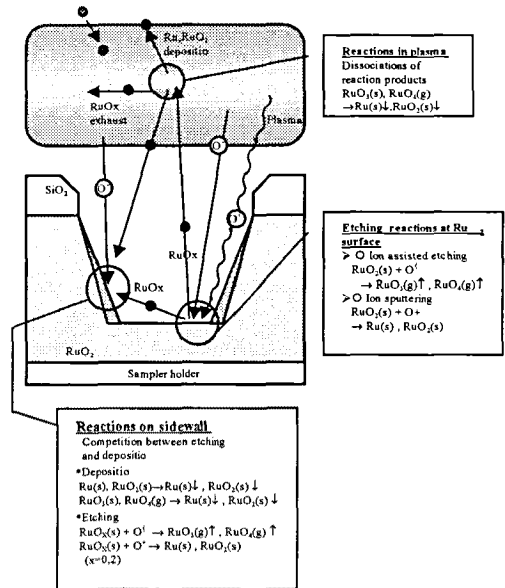


그림 1. O_2 플라즈마 내에서의 Ru 식각 메커니즘 모델링[5]

Fig. 1. Etching mechanism of Ru with oxygen-based gas chemistry.

준다. 그림 2는 CF_4 가스 분압비에 따른 플라즈마의 상태를 OES를 통하여 측정 한 값이다. Ru 박막의 식각 부산물로서, 주로 RuO_4 와 같은 휘발성 있는 결합을 위해 O_2 가 사용되지만 CF_4 10% 첨가 하였을 때 O radicals의 세기가 O_2 가스만을 사용했을 때보다 증대됨을 알 수 있다. 또한, O 라디칼의 세기는 Ru 박막의 식각률과 유사한 경향을 보인다. 예를 들어 $CF_4(10\%)/O_2$ 일 때 최대가 된다. 이 결과는 Ru 박막이 O 라디칼과의 반응에 의해 휘발성이 큰 RuO_3 나 RuO_4 와 같은 식각 부산물 형성하고, CF_3^+ 가 박막 표면을 스퍼터하는 에너지가 증대되기 때문에, Ru의 식각은 O 라디칼과 CF_3^+ 의 밀도에 관계된다[8]. 이 결과로부터 Ru의 식각 속도가 O 라디칼의 증가에 의하여 Ru와 O와의 반응이 촉진되어 증가함을 확인하였다.

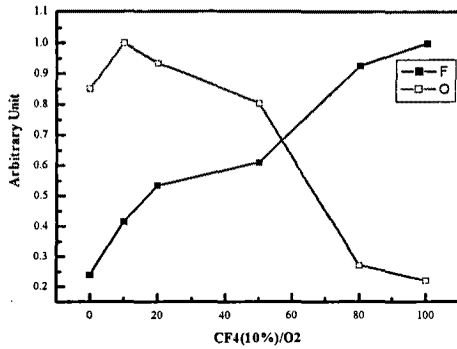


그림 2. CF₄ gas 혼합비에 따른 라디칼의 광방출 세기.

Fig. 2. Optical emission intensity as a function of additive contents of CF₄ gas.

RuF₅₋₆의 경우 RuO₄처럼 Ru와 반응하여 휘발되는 특징이 있지만 RuF₃₋₄는 녹는점과 끓는점이 높아서 표면에 잔류하는 성질이 있다[7].

3.2 식각 속도

그림 3은 CF₄/O₂의 혼합비 변화에 따른 Ru와 SiO₂ 박막 식각 속도 및 식각 선택비를 나타낸 것이다.

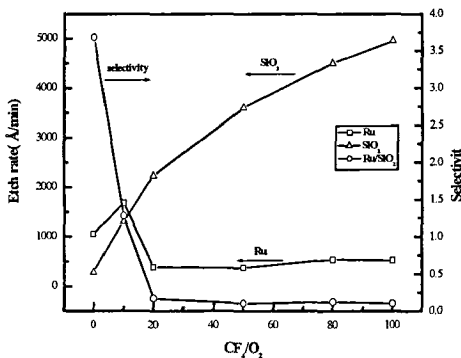


그림 3. CF₄/O₂의 혼합비 변화에 따른 Ru와 SiO₂ 박막 식각 속도 및 SiO₂에 대한 식각 선택비.

Fig. 3. The etch rate of Ru film and selectivity of Ru to SiO₂ as a function of additive contents of CF₄ gas.

이때, rf 전력은 700 W, 하부의 직류 바이어스 전압은 -200 V, 반응로 압력은 20 mTorr로 고정하였다. CF₄가 10% 첨가 되었을 때 Ru의 식각 속도는 1050 Å/min에서 1680 Å/min으로 증가하였고, 산화막과의 선택비는 1.3이다. 10% 이상 CF₄가 첨가됨에 따라서 Ru의 식각 속도는 감소하고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 Ru 박막이 O 라디칼과의 반응에 의해 휘발성이 큰 RuO₃나 RuO₄와 같은 식각 부산물을 형성에 의하여 이루어지기 때문에, CF₄ 가스가 10% 첨가되었을 때의 Ru의 식각 속도의 증가는 O 라디칼의 증가와 CF₃ 이온의 충격에 의하여 Ru와 O와의 반응이 촉진되었기 때문이라고 판단된다. 식각되지 않은 Ru 박막과 O₂, CF₄(10%)/O₂ 및 CF₄ only 가스 혼합조건에서 식각된 Ru 박막 표면에서의 화학적 결합상태를 조사하고, CF₄ 가스의 첨가효과를 관찰하기 위해 XPS 분석을 하였다. 그림 4는 (a) Ru 3d 및 (b) F 1s의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 4(a)는 Ru 3d의 narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. Ru 3d는 doublet 형태로 284.03와 279.8 eV에서 각각 3d 5/2 와 3d 3/2 피크가 나타났다.

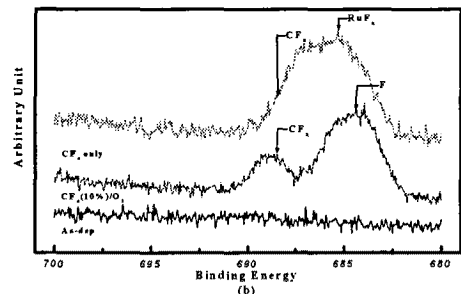
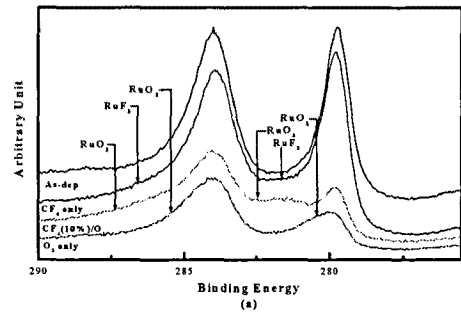


그림 4. CF₄ 가스 혼합비에 따른 식각된 Ru 박막의 (a) Ru 3d 및 (b) F 1s XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. (a) Ru 3d and (b) F 1s XPS narrow scan spectra of etched Ru thin films.

Ru-Ru 결합은 순수한 O₂ 조건에서 최소값을 나타내었지만 RuO₂₋₃ 결합이 보이고, CF₄를 첨가했을 경우 Ru-F 피크(281.7와 285.8 eV)가 나타나면서 Ru 피크가 증가했다. CF₄를 20%이상 첨가했을 경우 F 라디칼이 증가함에도 불구하고, Ru-Ru 결합이 증가하고 식각률이 떨어지는 결과로부터 Ru와 F의 결합에 의한 식각부산물인 RuF₃₋₄가 표면 보호막으로 작용해 Ru와 O의 결합을 방해하는 것으로 판단된다.

그림 4(b)는 F의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. F 피크는 201.2와 202.8eV의 결합에너지에서 존재한다. F narrow scan 스펙트럼에서 CF₄를 첨가할 경우 CF_x피크가 급격하게 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 각각의 물질에 대한 XPS 분석 결과로부터 F가 Ru와 반응하여 O가 Ru와 반응하지 못하게 하는 보호막으로 작용하는 것으로 판단된다. 그림 5는 O₂ 플라즈마에 80%의 CF₄를 첨가하여 식각한 Ru 박막의 단면 SEM profile을 보이고 있다. O₂ 플라즈마와 10% CF₄ 일 때는 PR을 사용한 마스크로 프로파일을 확인 할 수 없었다.

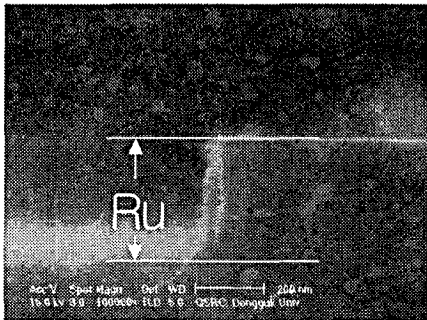


그림 5. 80% CF₄ 첨가 조건에서 식각한 Ru 박막 단면 profile.

Fig. 5. Cross-sectional SEM micrograph of etched Ru thin film at additive 10% CF₄ into O₂.

따라서 Ru 또는 RuO₂ 박막을 식각할 때는 산화막을 주로 사용해야한다. 그러나 이 공정의 문제점은 산화막 형성시 공정 단계가 복잡해지고, 비용이 많이 들기 때문에 CF₄가스를 첨가하여 식각을 하는 것이 바람직하다고 판단된다. CF₄가스를 첨가했을 때, 비휘발성 반응 생성물인 RuF_x 화합물은 식각 공정시 측벽 및 하부면에 동시에 형성되지만 하부면은 RuF_x 화합물이 O, CF₃ 이온에 의해 제거되어 박막이 O 라디칼과의 화학적 결합을 할 수 있다.

비휘발성인 RuF_x 화합물이 O 라디칼에 의한 측벽의 화학적 식각의 진행을 방지하여 프로파일을 개선시킨 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문은 Ru 박막을 O₂ 가스에 CF₄ 가스 첨가비에 따라 ICP 식각 시스템을 이용하여 식각하였다. Ru 박막의 최대 식각률은 CF₄/O₂의 비가 1/9인 조건에서 1680 Å/min 이었으며, 이때 SiO₂의 선택비는 1.3 이었다. Ru 박막은 O 라디칼에 의해 효과적으로 제거 되었으며, 20%이상의 CF₄ 가스첨가는 박막의 식각률을 감소시켰다. 그러나 CF₄ 첨가시에 식각 프로파일이 90°에 가까운 것으로 보아 O₂ 플라즈마 식각조건 보다 개선되는 것을 확인하였다. CF₄/O₂ 플라즈마에서 식각된 Ru 박막의 XPS 분석 결과로부터 시료 표면에 Ru-F 형태의 결합이 있음을 확인하였고, 비휘발성인 RuF₃₋₄ 화합물은 O 라디칼에 의한 Ru 박막 측벽의 화학적 식각을 방지하는 보호막 역할을 하여 식각 프로파일을 향상시키는 것으로 판단된다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] H. Yamaguchi, S. Matsubara, K. Takemura, and Y. Miyasaka, Proceedings of the 1992 IEEE 8th Symposium on the Application of Ferroelectrics, p. 258, 1992.
- [2] 장호정, 서광중, 장지근, 전자공학회논문지, 35권 3호, p.39, 1998
- [3] 홍석경, 신주철, 양홍근, 김형준, 한국재료학회 추계학술발표회, 11 p.59, 1996.
- [4] K. Tokashiki, K. Sato, K. Takemura, S. Yamamichi, P. Y. Lesaicherre, H. Miyamoto, E. Ikawa, and Y. Miyasaka, Proceedings of the Dry Process Symposium, p. 73, 1994.
- [5] T. Yunogami and K. Nojiri, J. Vac. Sci. Technol. B, 18(4), p. 1911, 2000.
- [6] E. J. Lee, J. W. Kim, and W. J. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 37, p. 2634, 1998.
- [7] "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 77th ed. edited by D. R. Lide (CRC Press, Boston, 1996)
- [8] R. E. Walkup, K. L. Saenger and G. S. Selwyn, J. Chem. Phys. 84, p. 2668, 1986.