

ECR 플라즈마 전처리가 RuO₂ MOCVD시 핵생성에 끼치는 효과

엄태종 · 박연규 · 이종무[†]
인하대학교 신소재공학부
(2004년 9월 7일 접수; 2004년 11월 9일 승인)

Nucleation Enhancing Effect of Different ECR Plasmas Pretreatment in the RuO₂ Film Growth by MOCVD

Taejong Eom, Yunkyung Park, and Chongmu Lee[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751 Korea
(Received September 7, 2004; Accepted November 9, 2004)

초 록

RuO₂는 DRAM과 FRAM소자에서 고유전 capacitors의 저전극물질로서 폭넓게 연구되고 있다. 본 연구에서는 XRD, SEM, AFM 분석 등을 통하여 금속유기 화학 증착법(MOCVD)으로 RuO₂ 증착시 핵생성에 영향을 미치는 수소, 산소, 아르곤 ECR 플라즈마 전처리 효과를 조사하였으며, 아르곤 ECR 플라즈마 전처리의 경우 가장 높은 핵생성 밀도를 나타내었다. ECR 플라즈마 전처리를 통한 RuO₂의 핵생성 향상 메커니즘은 아르곤이나 수소 ECR 플라즈마는 TiN막 표면의 질소나 산소원자를 제거하고 따라서 TiN막 표면은 Ti-rich TiN으로 바뀌게 되는 것이다.

ABSTRACT

RuO₂ is widely studied as a lower electrode material for high dielectric capacitors in DRAM (Dynamic Random Access Memories) and FRAM (Ferroelectric Random Access Memories). In this study, the effects of hydrogen, oxygen, and argon Electron Cyclotron Resonance (ECR) plasma pretreatments on deposited by Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) RuO₂ nucleation was investigated using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Atomic Force Microscopy (AFM) analyses. Argon ECR plasma pretreatment was found to offer the highest RuO₂ nucleation density among these three pretreatments. The mechanism through which RuO₂ nucleation is enhanced by ECR plasma pretreatment may be that the argon or the hydrogen ECR plasma removes nitrogen and oxygen atoms at the TiN film surface so that the underlying TiN film surface is changed to Ti-rich TiN.

Key words : RuO₂, MOCVD, ECR plasma pretreatment, Nucleation, TiN

1. 서 론

최근 RuO₂는 차세대 DRAM(Dynamic Random Access Memories)과 FRAM(Ferroelectric Random Access Memories) 소자에서 B_xSr_{1-x}TiO₃(BST)와 PbZr_xTi_{1-x}O₃(PZT)와 같은 고유전 capacitors의 전극물질로서 폭넓게 연구되고 있다.¹⁻³⁾ RuO₂는 건식예칭의 용이성, 높은 전기 전도도(비저항 : 35.2 μΩcm), 높은 열적 안정성 · 부식 저항성 · 피로 저항성과 같은 다양한 장점을 가지고 있다.^{4,6)} 그러나, Si와 RuO₂ 사이에서 SiO₂가 형성되어 capacitors의 유전상수를 떨어뜨리는 결점도 아울러 갖고 있다. 따라서 RuO₂는 일반적으로 TiN막과 같은 확산방지막과 함께 사용된다.

RuO₂ 박막은 스퍼터링법, PLD(Pulse Laser Deposition)

법,^{7,9,10)} MBE(Molecular Beam Epitaxy)법,¹¹⁾ 그리고 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)법^{4,12-14)} 등의 다양한 기술로 증착되고 있다. 이 중 MOCVD법에 의한 RuO₂막 증착에 관한 연구는 Green 등에 의해 처음 보고되었으며,⁵⁾ TiN막은 그 동안 고유전체 응용을 위한 확산방지막으로서 광범위하게 연구되어 왔다.¹⁵⁾ 하지만 RuO₂ 증착이 그 동안 많은 사람들에 의하여 성공적으로 이루어져 왔으나,^{4,5,12-14)} 안정적으로 양산에 채용하기 위해서는 MOCVD법을 이용하여 RuO₂를 증착하기 전에 행해지는 기관의 플라즈마 전처리 세정 효과를 이해하기 위한 보다 체계적인 접근이 필요하다. 플라즈마 전처리는 실리콘 웨이퍼 표면 오염물을 효과적으로 제거함으로써 박막증착시 핵생성을 고양시키는 것으로 보고된 바 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 본 연구에서는 수소, 산소, 아르곤 ECR 플라즈마 전처리 세정이 TiN막 표면 위에 MOCVD법으로 RuO₂ 증착전 그 핵생성에 끼치는 효과를 중점적으로 조사하였다.

[†]Corresponding author : Chongmu Lee
E-mail : cmlee@inha.ac.kr
Tel : +82-32-860-7536 Fax : +82-32-862-5546

2. 실험 방법

Table 1에 시편제작, 실험과정 및 분석과정을 개략적으로 나타내었다. N-type (100) Si 위에 질소분위기에서 Ti 타깃을 사용하여 반응성 DC magnetron sputtering법으로 200 nm의 TiN막을 증착하였다. TiN막을 증착한 후에 먼저 기판 위의 유기오염물과 그 밖의 파티클을 제거하기 위해 piranha법(H₂SO₄:H₂O₂=4:1)으로 120°C에서 10분 동안 웨이퍼를 예비 습식처리 하였다. 이어서 DI(De-Ionized) water로 5분간 세정하고 질소가스로 완전히 건조시켰다.

TiN막 표면을 수소, 산소 그리고 아르곤 ECR 플라즈마를 이용하여 처리하였다. 플라즈마 전처리에 대한 표준 공정조건은 2.45 GHz의 초고주파 전력 300 W이고, ECR 플라즈마 챔버는 stainless steel로 직경 160 mm, 높이 약 150 mm

의 실린더형태이다.¹⁹⁾ 전처리 중 유량은 15 sccm, 온도는 상온으로 유지시켰다. ECR 플라즈마 노출시간은 30초에서 15분까지의 다양한 시간범위에서 실시되었다. ECR 챔버에서는 시편을 자석의 중앙 20 cm 아래에 위치시켰다.

ECR 챔버의 기본 진공도는 약 5 × 10⁻⁶ torr, 공정 중의 압력은 약 5 × 10⁻³ torr였다. ECR 플라즈마 전처리 후 TiN막 위에 MOCVD법으로 RuO₂막을 증착시켰다. RuO₂ 증착과정에서 증착온도는 290°C, 기저 진공도 10⁻⁴ torr, 공정압력 1 torr, 증착시간 5분과 30분의 공정 조건으로 이루어졌다. 전구체로는 Bis(ethyl-π-cyclopentadienyl) ruthenium [Ru(EtCp)₂]을 사용하였다. Carrier 가스인 Ar의 유량은 25 sccm, oxide를 형성하기 위한 반응가스 O₂의 유량은 50 sccm으로 기판 위에서 수직으로 주입하였다. 전구체 Bubbler의 온도는 190°C였으며 bubbler에서 챔버까지의 line 온도는 응축을 막기 위해 bubbler의 온도와 같은 190°C로 유지시켰다.

증착된 RuO₂막의 상과 결정성을 분석하기 위하여 Cu-Kα radiation 특성을 가진 X-Ray Diffraction(XRD)를 이용하였고, 4-point probe로는 비저항값을 측정하였다. 또, Scanning Electron Microscopy(SEM)과 Atomic Force Microscopy(AFM)을 사용하여 각각 표면형상과 표면거칠기를 관찰하였으며, X-ray Photoelectron Spectrometer(XPS)를 이용해 전처리 한 TiN막의 표면상태를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 아르곤, 수소, 산소 ECR 플라즈마 전처리 전과 후의 TiN막에 증착된 RuO₂막의 XRD 스펙트럼을 나타내고 있다. XRD 분석은 RuO₂에 대한 (110)와 (101)에서 두 개의 강한 강도를 보이는 주된 peak와 그 밖의 작은

Table 1. Experimental Procedures

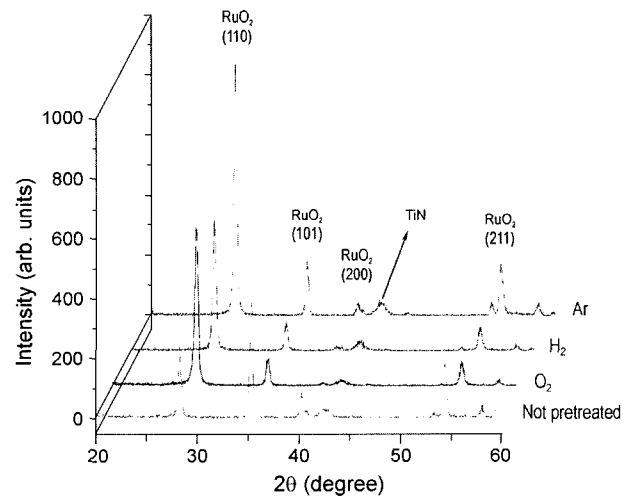
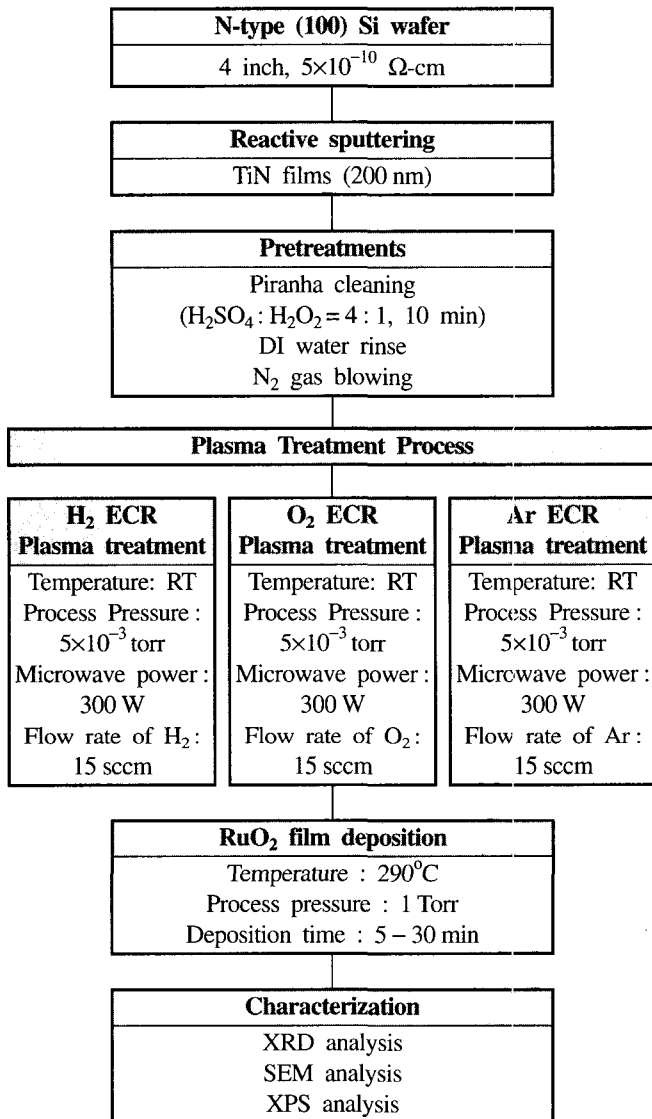


Fig. 1. XRD patterns of the RuO₂ on TiN surface before and after the pretreatment of argon, hydrogen and oxygen ECR plasma.

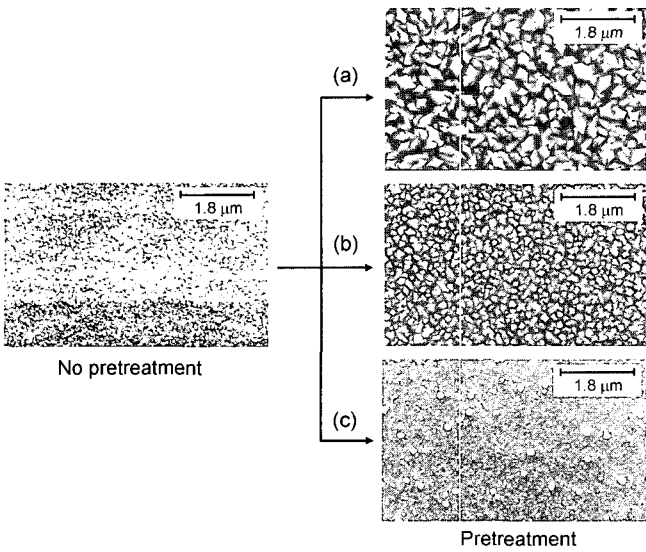


Fig. 2. SEM of the RuO₂ (plan view) films deposited by MOCVD on TiN film surface treated with (a) an argon, (b) a hydrogen, and (c) an oxygen ECR plasma.

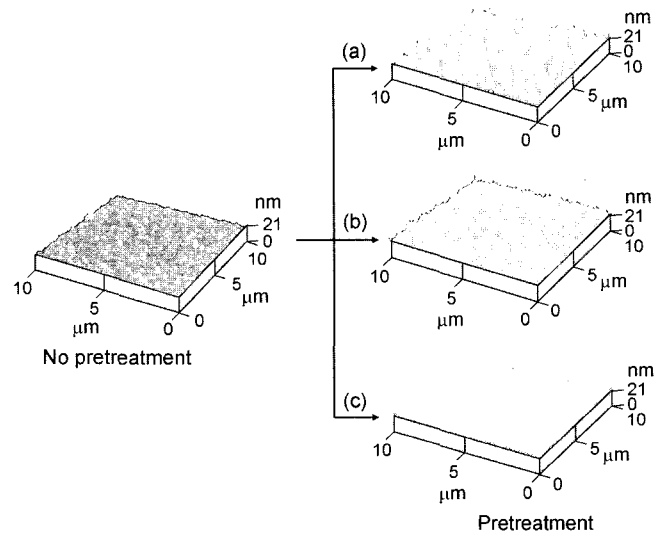


Fig. 3. AFM images of RuO₂ films deposited by MOCVD on TiN film surface treated with (a) an argon, (b) a hydrogen, and (c) an oxygen ECR plasma.

peak들을 보여주고 있다. Fig. 1에서 보이는 것처럼 RuO₂가 다양한 방위의 다결정 구조를 가진 것을 나타낸다. 28°에 강한 peak는 RuO₂의 (110)을 나타내고, RuO₂막이 (110)에 우선적으로 성장했음을 알 수 있다. 아르곤 ECR 플라즈마 전처리를 실시한 후 증착된 RuO₂막은 수소나 산소 ECR 플라즈마에서 보이는 것과 비교해서 가장 큰 강도의 (110) peak를 보인다. 이것은 아르곤 ECR 플라즈마 전처리 후에 증착된 막이 수소나 산소 ECR 플라즈마 전처리 후의 증착막보다 더 좋은 결정성을 가짐을 의미한다.

다음으로, SEM과 AFM을 이용하여 RuO₂막의 표면형상을 살펴보았다. Fig. 2(a)-(c)는 각기 다른 종류의 ECR 플라즈마로 TiN막을 전처리한 후 30분간 증착된 RuO₂막의 SEM 미세조직이다. 실제로 Fig. 2(a)는 아르곤 ECR 플라즈마로 전처리한 TiN막 위에 MOCVD법으로 증착한 RuO₂막의 핵생성 밀도가 크게 향상되었음을 보여주고 있다. 반면에 수소나 산소 ECR 플라즈마로 전처리한 경우에는 아르곤 ECR 플라즈마와 비교해 그렇지 못했다. 특히, 산소 플라즈마 전처리가 일반적으로 산화막 증착을 용이하게 하기 때문에 산소 플라즈마 전처리가 RuO₂의 핵생성밀도를 증가시킬 거라는 추측은 부인되었다. RuO₂의 증착 전에 TiN막 표면을 산소 플라즈마로 처리한다면 TiN막 표면에 흡착된 산소 원자가 Ru 전구체의 분해를 도와 RuO₂의 핵생성을 수월하게 할 것이라고 생각했으나, 이런 가정이 RuO₂-MOCVD에 대해서는 적용되지 않는 것으로 보인다. Fig. 3(a)-(c)는 각각 10분동안 아르곤, 수소, 산소 ECR 플라즈마 전처리 후의 TiN막에 증착된 RuO₂막의 AFM 이미지를 보여주고 있다. 나중에 다시 언급하겠지만, 전처리된 아르곤이온의 경우 비교적 큰 질량을 가

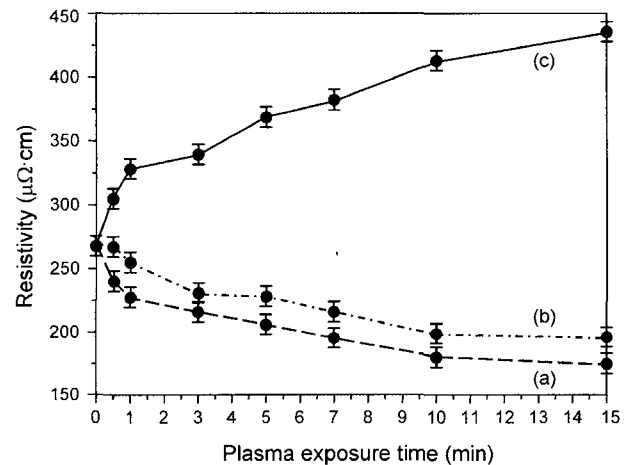


Fig. 4. Resistivity of RuO₂ films as a function of plasma exposure time deposited on TiN film surface treated with (a) an argon, (b) a hydrogen, and (c) an oxygen ECR plasma.

지고 있으므로 속도에너지 또한 크다. 따라서, 더 큰 에너지로 기판과 충돌하여 표면거칠기가 가장 많이 증가한 것으로 생각된다. 반면, 수소나 산소이온의 경우는 기판과의 충돌보다는 화학적 반응으로 인해 표면거칠기는 적게 증가하였다.

Fig. 4에서는 아르곤 ECR 플라즈마로 전처리 세정한 TiN막 위에 증착한 RuO₂의 비저항을 플라즈마 노출시간의 함수로 나타내었다. RuO₂의 비저항은 실온에서 매우 낮으며 본 실험에서는 그 범위가 170–270 μΩcm이다. 이는 기존에 보고된 측정값보다는 높으나,¹⁾ Fig. 4(a)에서 아르곤 ECR 플라즈마로 전처리 세정한 TiN막 위에 증착한

RuO₂의 비저항값이 플라즈마 노출시간에 따라 감소하고 있음을 분명히 보여준다. RuO₂의 핵생성 고양효과가 가장 우수한 아르곤 ECR 플라즈마 전처리의 경우가 TiN막의 표면의 질소원자를 가장 효과적으로 제거하는 것으로 보인다. 그리고 Fig. 4(b)와 (c)에서 수소와 산소 플라즈마 전처리의 경우, 각각 200-270 μΩcm와 270-430 μΩcm 범위의 비저항을 나타내는 것을 알 수 있다. Ru의 불완전한 산화물이 더 낮은 비저항값을 가지므로, 산소 플라즈마 전처리 후 증착된 막의 비저항 증가는 이 시편이 더 완전한 RuO₂막이거나 또는 더 많은 산소를 포함하고 있음을 나타낸다. 또한 캐리어의 평균이동거리를 비교할 때, 결정립의 크기가 충분히 작을 때 결정립계 scattering이 비저항의 변화를 지배하는 것으로 보인다. 또한 비저항의 변화는 결정립의 크기와 막 표면형상변화에 기인한 것이다. Fig. 3의 SEM 이미지가 이러한 사실을 뒷받침해 준다.

Fig. 5는 TiN막 표면을 ECR 플라즈마 전처리한 후 얻은 XPS 스펙트럼이다. Fig. 5(a), (b) 모두 아르곤 ECR 플라즈마 전처리 후 가장 낮은 O_{1s}, N_{1s} 피크를 보였다. 이는 아르곤 ECR 플라즈마 전처리가 TiN을 Ti-rich로 변화시키는 데에 가장 효과적임을 나타내고 있다. 또한 앞서

지적했듯이 Fig. 2에서 아르곤 플라즈마가 TiN막 위에 RuO₂의 핵생성에 가장 효과적이다. 이 두 가지 결과를 놓고 볼 때 RuO₂의 핵생성 고양효과는 ECR 플라즈마 전처리에 의해 TiN막이 Ti-rich로 변화된 데에 기인한다.

TiN막 표면 위의 RuO₂ 핵생성 향상의 메커니즘은 두 가지로 나눌 수 있다.

첫째, ECR 플라즈마에 의한 TiN막의 변화 : 먼저 아르곤 ECR 플라즈마를 살펴보면, 앞서 지적했듯이 비교적 큰 질량과 에너지를 가진 아르곤 원자가 플라즈마에 의하여 전리되어 아르곤이온이 되고 이 이온이 TiN막 표면과 충돌하여 Ti-N이나 Ti-O 결합을 물리적으로 파괴하는 sputter off 현상을 나타내게 된다. 반면 수소이온은 TiN막에 존재하는 산소원자와 TiN막 자체의 질소원자와 반응하여 각각 H₂O, NH₃ 상태로 기화하게 된다. 즉, 이 두 종류의 이온은 TiN막을 Ti-rich로 변화시키는데 기여한다. 그러나 산소이온의 경우는 TiN막과 반응하여 TiON 형성하므로 Ti-rich에 기여하지 못한다.

둘째, 변화된 TiN막에서의 젖음성(wettability) : 불균질 핵생성에 대한 모세관 이론에 따르면, 핵생성을 위한 에너지 장벽 ΔG*는

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{sv}^3}{3\Delta G_v^2} \left(\frac{2-3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)$$

로 나타낼 수 있으며, 여기서 γ_{sv}와 ΔG_v는 각각 기상(source gas)과 막(nucleus) 사이의 계면에너지와 평균 핵반경(r) 형성을 동반하는 부피당 자유에너지 변화를 나타낸다. θ는 핵과 기판사이의 접촉각이다. 또한 (2-3cosθ+cos³θ)/4 식은 θ=0°와 θ=180°에서 값을 갖는 젖음인자(wetting factor)이다. 젖음성은 기판물질에 따라 크게 의존한다. 모세관 이론에 기초하면 RuO₂의 핵생성을 위한 젖음성은 화학양론적으로 1:1 결합을 하고 있는 TiN막보다는 Ti-rich TiN막에서 더 좋다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD법을 이용한 RuO₂ 증착 전, TiN막의 ECR 플라즈마 전처리가 RuO₂의 핵생성 및 결정립 성장에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 핵생성 및 결정립 성장의 특성을 조사하기 위하여 XRD, SEM, AFM, resistivity measurement, XPS 분석을 수행하였으며, 아르곤 ECR 플라즈마 전처리가 수소나 산소 ECR 플라즈마 전처리보다 더 높은 핵생성 밀도, 낮은 비저항 결과 등을 나타내었다. 이 결과는 플라즈마 전처리 시 화학반응과 Ti-rich 형성으로 설명될 수 있을 것이다. 수소나 산소 ECR 플라즈마 전처리 보다는 아르곤 ECR 플라즈마 전처리시 TiN막 표면의 산소나 질소원자가 더 효과적으로 제거된다. 그리고 RuO₂막의 핵생성은 TiN이나 TiO₂보다는 Ti-

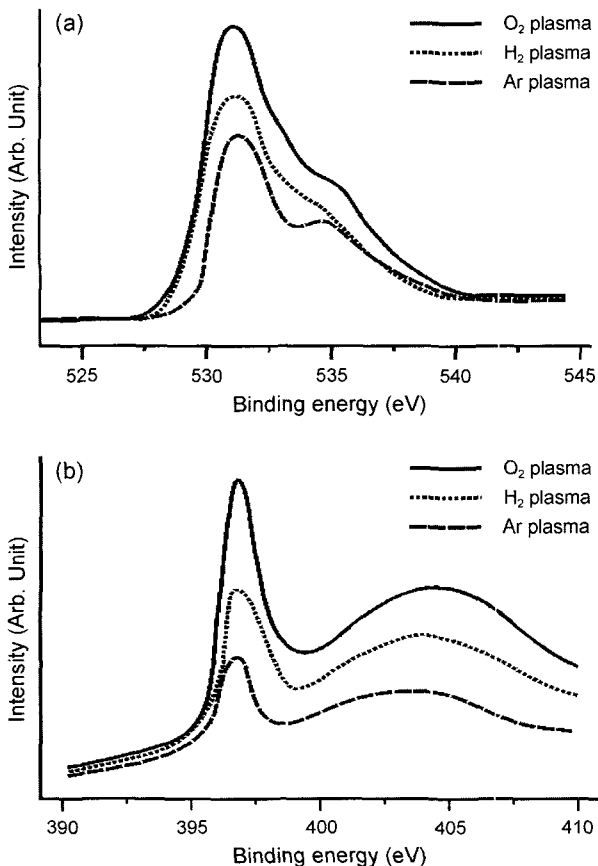


Fig. 5. XPS (a) O_{1s} peaks (b) N_{1s} peaks of the TiN film surface treated with O₂, H₂, and Ar ECR plasma treatments.

rich TiN막 표면상에서 더 잘 이루어진다.

TiN막 위에 바로 MOCVD법에 의해 RuO₂막을 증착하는 것은 RuO₂의 핵생성 효율이 낮아 막의 증착속도 및 연속막으로의 성장 저하와 같은 어려움이 따른다. 그러므로 RuO₂막을 증착하기 전에 TiN막 표면을 전처리하는 것은 필수적인 과정이라 할 수 있다. 향후 RuO₂ 증착공정은 TiN막 증착공정, 세정공정, 그리고 RuO₂막의 증착공정 등과 같은 일련의 metallization 공정들을 한데 묶어 처리하는 이른바 cluster tool system이어야 한다.

REFERENCES

1. W. D. Ryden, A. W. Lawson, and C. C. Saetain, "Electrical Transport Properties of IrO₂ and RuO₂," *Phys. Rev. B*, **1** 1494-500 (1970).
2. L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer, and D. S. Yee, "Characterization of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide for very Large Scale Integrated Metallization," *Appl. Phys. Lett.*, **50** 1879-81 (1987).
3. M. Wittmer, "Barrier Layers : Principles and Application in Micro Electronics," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **2** 273-80 (1984).
4. E. Kolawa, F. C. T. So, E. T. S. Pan, and M. A. Nicolet, "Reactively Sputtered RuO₂ Diffusion Barriers," *Appl. Phys. Lett.*, **50** 854-55 (1987).
5. M. L. Green, M. E. Gross, L. E. Papa, K. J. Schnoes, and D. Brasen, "Chemical Vapor Deposition of Ruthenium and Ruthenium Dioxide Films," *J. Electrochemical. Soc.*, **132** [11] 2677-84 (1985).
6. L. A. Bursill, M. Reaney, D. P. Vijay, and S. B. Desu, "Comparison of Lead Zirconate Titanate Thin Films on Ruthenium Oxide and Platinum Electrodes," *J. Appl. Phys.*, **75** 1521-25 (1994).
7. H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, A. I. Kingon, and O. Auciello, "Influence of Platinum Interlayers on the Electrical Properties of RuO₂/Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃/RuO₂ Capacitor Heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, **66** 239-41 (1995).
8. K. Takemura, T. Sakuma, and Y. Miyasada, "High Dielectric Constant (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Prepared on RuO₂/Sapphire," *Appl. Phys. Lett.*, **64** 2967-99 (1994).
9. J. G. Lee, S. K. Min, and S. H. Choh, "Deposition and Properties of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide Thin Films as an Electrode for Ferroelectric Capacitors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** 7080-85 (1994).
10. S. D. Bernstein, T. Y. Wong, Y. Y. Kisler, and R. W. Tutstison, "Fatigue of Ferroelectric PbZr_xTi_yO₃ Capacitors with Ru and RuO_x Electrodes," *J. Mater. Res.*, **8** 12-3 (1993).
11. Q. X. Jia, L. H. Chang, and W. A. Anderson, "Surface and Interface Properties of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films on Si Using RuO₂ as an Electrode," *J. Mater. Res.*, **9** 2561-65 (1994).
12. Q. X. Jia, Z. Q. Shi, K. L. Jiao, W. A. Anderson, and F. M. Collins, "Reactively Sputtered RuO₂ Thin Film Resistor with Near Zero Temperature Coefficient of Resistance," *Thin Solid Films*, **196** 29-34 (1991).
13. Q. X. Jia, K. L. Jiao, W. A. Anderson, and F. M. Collins, "Development and Fabrication of RuO₂ Thin Film Resistors," *Mat. Sci. Eng. B*, **18** 220-25 (1993).
14. D. S. Yoon, J. S. Roh, S. M. Lee, and H. K. Baik, "Alteration for a Diffusion Barrier Design Concept in Future High-Density Dynamic and Ferroelectric Random Access Memory Devices," *Progress in Mater. Sci.*, **48** 275-371 (2003).
15. H. Kim, J. Lee, C. Park, and Y. Park, "Surface Characterization of O₂-Plasma-Treated Indium-Tin-Oxide (ITO) Anodes for Organic Light-Emitting-Device Applications," *J. Kor. Phys. Soc.*, **41** [3] 395-99 (2002).
16. C. Lee, M. G. Park, H. Jeon, and T. H. Ahn, "Removal of Cu Contaminants from Si Surfaces Using Dry Cleaning Techniques," *J. Kor. Phys. Soc.*, **30** [91] 292-96 (1997).
17. K. Choi and C. Lee, "Removal Efficiency of Organic Contaminants Using ECR H₂ Plasma and ECR O₂ Plasma," *J. Kor. Phys. Soc.*, **42** [92] 702-07 (2003).
18. W. Park and C. M. Lee, "Plasma Pretreatments for Cu-MOCVD," *Mater. Sci. and Eng. B*, **85** 80-4 (2001).
19. S. Y. Mar, J. S. Liang, C. Y. Sun, and Y. S. Huang, "Grain Boundary Scattering in Ruthenium Dioxide Thin Films," *Thin Solid Films*, **238** 158-62 (1994).