

## CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Gas Chemistry에 의해 식각된 Ru 박막의 표면 반응

### Surface Reaction of Ru Thin Films Etched in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Gas Chemistry

임규태\*, 김동표\*, 김경태\*, 김창일\*, 최장현\*\*, 송준태\*\*  
(Kyu-Tae Lim\*, Dong-Pyo Kim\*, Kyoung-Tae Kim\*, Chang-Il Kim\*,  
Jang-Hyun Choi\*\*, and Joon-Tae Song\*\*)

#### Abstract

Ru thin films were etched using CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> plasma in an ICP (inductively coupled plasma etching) system. The maximum etch rate of Ru thin films was 168 nm/min at a CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> gas mixing ratio of 10 %. The selectivity of SiO<sub>2</sub> over Ru was 1.3. From the OES (optical emission spectroscopy) analysis, the optical emission intensity of the O radical had a maximum value at 10 % CF<sub>4</sub> gas concentration and decrease with further addition of CF<sub>4</sub> gas, but etch slope was enhanced. From XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) analysis, the surface of the etched Ru thin film in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> chemistry shows Ru-F bonds by the chemical reaction of Ru and F. RuF<sub>x</sub> compounds were suggested as a surface passivation layer that reduces the chemical reactions between Ru and O radicals. From a FE-SEM (field emission scanning electron microscope) micrograph, we had an almost perpendicular taper angle of 89°.

**Key Words** : Ru, Etching, CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, ICP, OES

#### 1. 서 론

최근 고집적도의 FRAM (ferroelectric random access memory)과 소자를 제작하기 위하여 PZT (PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>), SBT (SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>), 및 BLT (Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)가 데이터 저장 커패시터의 유전체 물질로서 대두되고 있다. 이들 강유전체 재료는 산화물로서 그 박막의 결정성장 온도는 고온(600~800 °C)에서 수행되고, 박막의 형성중 고 에너지의 산소 분자 및 원자에 의하여 기판 표면이 산화될 가능성이 크기 때문에 하부 전극에는 산화가 어려운 금속 (Pt, Ru), 산화하여도 산화물이 도전성을 갖는 금속 (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>), 혹은 도전성 산화물 등의 물질을 사용

하게 된다. 이러한 물질들은 강유전체 박막을 증착시킬 때 필요한 높은 온도의 산소 분위기에서 열적으로 안정적이기 때문에 강유전체 박막의 특성은 이들 전극 재료 위에 형성된 막으로 연구되고 있다. Ru를 전극 재료로 사용하여 강유전체 박막을 형성할 경우 Pt에 비하여 높은 전기 전도도와 강유전체 박막에 대하여 격자 부정합 (lattice mismatch)이 적고, 강유전체의 피로특성을 개선시킬 수 있다고 보고되었다 [1-6]. FRAM 메모리 소자의 고 집적화를 위해서는 건식식각 공정을 이용한 미세패턴 형성기술 연구가 필수적이다. Yunogami 등은 10% Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하여 Ru 박막의 식각형상 개선을 연구한바 있으며, 이 연구에서는 압력이 낮아짐에 따라, 기체의 유량을 증가시킴에 따라 식각 형상이 개선된다고 보고된 바 있다[7]. 또한 다른 연구에서는 오존 (O<sub>3</sub>)를 이용하여 Ru 박막의 식각 특성을 연구하였으며, Ru 박막은 오존에 의해 식각되고 PR 마스크는 산소 원자에 의해 식각되어 Ru 박막과 PR 마스크사이의 선택비를 높일 수 있다고 보고되었다

\* : 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221,  
Fax : 02-812-9651

E-mail : cikim@cau.ac.kr)

\*\* : 성균관대학교 정보통신공학부  
2002년 7월 4일 접수, 2002년 8월 14일 1차 심사완료,  
2002년 9월 3일 최종 심사완료

[8]. 본 연구에서는 강유전체 메모리의 전극으로 사용될 Ru 박막을  $CF_4/O_2$  플라즈마를 이용하여 식각 형상과 식각률을 조사하였고, 식각 변수인 가스 혼합비변화에 따른 식각 속도를  $\alpha$ -step를 이용하여 측정하였다. 반응로의 플라즈마 상태를 측정하기 위해 OES (optical emission spectroscopy)를 사용하였고, Ru와 F의 표면반응상태를 고찰하기 위하여 식각된 Ru 박막의 표면을 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험을 위하여 0.85~1.15  $\Omega$ .cm의 비저항을 갖는 p형, 4인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판의 세척 및 자연 산화막 제거하기 위하여 1 : 4의  $H_2SO_4 : H_2O_2$  및 10 : 1의  $H_2O : HF$  용액과 탈이온수 (deionized water)를 사용하였고, 420 °C에서  $SiH_4$  및  $O_2$  가스를 사용한 저압화학증착법 (LPCVD : low pressure chemical vapor deposition)으로 600 nm의 TEOS (tetraethylorthosilicate) 막을 증착하였다. TEOS 박막을 증착 시킨후 Ru 박막의 접착력을 좋게 하기 위하여 70 nm의 Ti막을 스퍼터 증착하였다. RF Anelva SPF-201B 스퍼터 시스템에 Ru 세라믹 single target을 사용하여 500 nm의 Ru 박막을 증착하였다. Ru 증착조건은 RF power 100W, 시간은 10분, 100% Ar 가스를 사용하였고, 증착 시 챔버의 온도는 상온에서 이루어졌다. 증착을 하고 난 후 RTA (rapid thermal annealing)를 650°C에서 2분 동안 수행하였다. Ru 박막의 식각은 ICP 식각 장비를 이용하여  $CF_4/O_2$  가스 혼합비에 따라 식각하였다. 이 때 ICP는 석영창 위에 나선형의 유도 코일을 배치하고, 이 코일과 웨이퍼 전극에 13.56MHz의 RF power를 인가하였다. 가스 혼합비에 따라 식각 할 때 700W의 RF 전력과 -200V의 DC bias 전압을 인가하였고, 반응로 압력은 20 mTorr, 기판온도는 30 °C로 고정하였다. 식각속도는 Tencor사의  $\alpha$ -step 500을 이용하여 측정되었으며, 식각단면은 JEOL 6330F FE-SEM (field emission scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 식각 전후의 Ru 박막의 표면반응을 VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS 장비를 이용하여 분석하였다. 이 때 XPS 장비는 250 watts의 Al  $K\alpha$ (1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $CF_4/O_2$  가스 혼합비 변화에 따른 OES 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 1에서 보인 바와 같이,  $RuO_4$ 와 같은 휘발성 있는 식각 부산물을 생성시키기 위해  $O_2$ 가 사용되지만  $CF_4$  10 % 첨가하였을 때 O 라디칼 (radical)의 농도가  $O_2$  가스만을 사용했을 때 보다 증대됨을 알 수 있다. 또한, O 라디칼의 농도는 Ru 박막의 식각률과 유사한 경향을 보인다.  $CF_4$  (10 %)/ $O_2$ 인 경우 식각속도와 O 라디칼의 농도는 최대가 된다. 이러한 결과는 Ru 박막이 O 라디칼과의 반응에 의해 휘발성이 큰  $RuO_4$ 와 같은 식각 부산물 형성하고,  $CF_x$ 이온이 박막 표면을 스퍼터하는 에너지가 증대되기 때문에, Ru의 식각은 O 라디칼과  $CF_x$ 이온의 밀도에 관계된다 [9]. 이 결과로부터 O 라디칼의 증가에 의하여 Ru와 O와의 화학적인 반응이 촉진되어 Ru의 식각 속도가 증가했다고 판단된다. Ru와 F 라디칼이 반응하여 생성된  $RuF_{3-6}$ 는  $RuO_4$ 와 같이 쉽게 휘발되는 특징이 있지만  $RuF_3$ 는 녹는점과 끓는점이 높아서 표면에 잔류하는 성질이 있다 [10].

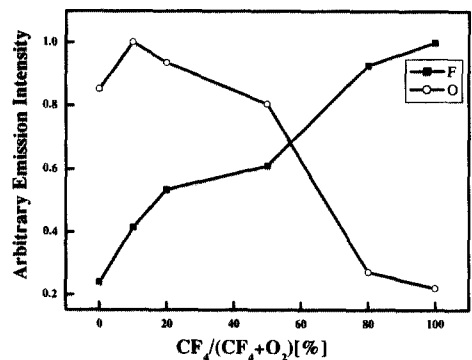


그림 1.  $CF_4/O_2$  gas의 혼합비에 따른 라디칼의 광방출 세기.

Fig. 1. Optical emission intensity as a function of additive contents of  $CF_4$  gas.

그림 2는  $CF_4/O_2$ 의 혼합비 변화에 따른 Ru와  $SiO_2$  박막 식각 속도 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때, RF 전력은 700 W, 하부의 직류 바이어스 전압은 -200 V, 반응로 압력은 20 mTorr로 고정하였다. 그림 2에서 보인바와 같이,  $CF_4$ 가 10% 첨가된 경우 Ru의 식각 속도는 168 nm/min으로 최대 값을

나타내었고, 이 때 산화막과의 선택비는 1.3으로 나타났다. 10% 이상 CF<sub>4</sub>가 첨가됨에 따라 Ru의 식각 속도는 감소하지만 산화막의 식각속도는 증가하기 때문에 산화막과의 식각 선택비는 급격하게 감소하였다. 이러한 결과는 OES 결과에서 나타난 것과 같이 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 O 라디칼의 감소에 의한 식각속도의 급격한 감소를 나타낸 것으로 판단된다. 앞선 연구에서 RuO<sub>2</sub> 박막의 식각특성, O<sub>2</sub> 플라즈마에 CF<sub>4</sub>를 소량첨가 했을 때 식각률이 향상되고 다량의 CF<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 식각률이 감소하는 경향은 본 연구와 유사한 결과를 보인다[11]. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 Ru 박막이 O 라디칼과의 반응에 의해 휘발성이 큰 RuO<sub>3</sub>나 RuO<sub>4</sub>와 같은 식각 부산물을 형성하기 때문에, CF<sub>4</sub> 가스가 10% 첨가되었을 때 Ru 식각 속도의 증가는 O 라디칼의 증가와 CF<sub>3</sub> 이온의 충격에 의하여 Ru의 식각 속도가 증가된 것으로 판단된다.

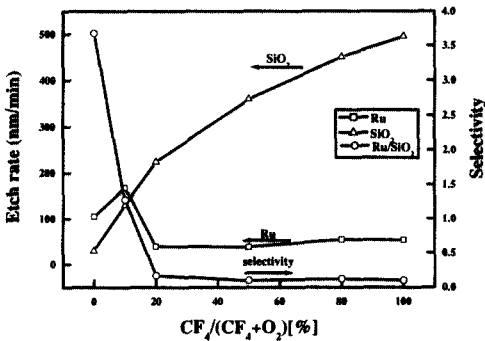


그림 2. CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> gas의 혼합비에 따른 Ru와 SiO<sub>2</sub> 박막 식각 속도 및 SiO<sub>2</sub>에 대한 식각 선택비.

Fig. 2. The etch rate of Ru film and selectivity of Ru to SiO<sub>2</sub> as a function of additive contents of CF<sub>4</sub> gas.

As-dep 상태인 Ru 박막과 CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 가스 혼합비에 따라 식각된 Ru 박막 표면에서의 화학적 결합상태를 조사하고, CF<sub>4</sub> 가스의 첨가효과를 관찰하기 위해 XPS 분석을 하였다. 그림 3은 (a) Ru 3d 및 (b) F 1s의 XPS narrow scan 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 3(a)는 Ru 3d의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. Ru 3d는 doublet 형태로 283.97와 279.8 eV에서 각각 Ru 3d<sub>3/2</sub> 와 Ru 3d<sub>5/2</sub> 피크가 나타났다. O<sub>2</sub>만의 조건에서 Ru-Ru 결합의 피크는 최소 값을 나타내었지만 RuO<sub>2-3</sub> 결합의 피크가 보이고, CF<sub>4</sub>

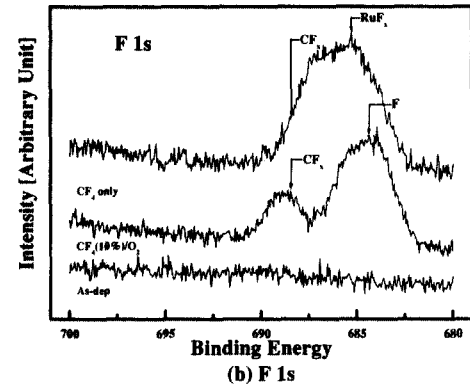
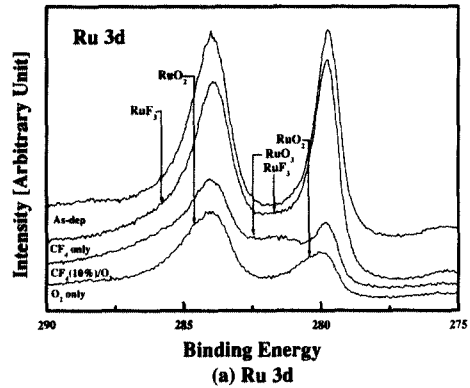


그림 3. CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 가스 혼합비에 따라 식각된 Ru 박막 표면의 (a) Ru 3d와 (b) F 1s의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 3. (a) Ru 3d and (b) F 1s XPS narrow scan spectra of etched Ru thin films as a function of CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> gas mixing ratio.

를 첨가한 경우, Ru-F 결합 피크(281.7와 285.8 eV)가 나타나면서 Ru 피크의 크기가 증가하였다 [12].

CF<sub>4</sub>를 20%이상 첨가한 경우 F 라디칼이 증가함에도 불구하고, Ru-Ru 결합의 피크세기가 증가하고 식각률이 감소하는 결과로부터 Ru와 F의 결합에 의한 식각 부산물인 RuF<sub>3-4</sub>가 표면 보호막으로 작용해 Ru와 O의 결합을 방해하는 것으로 판단된다.

그림 3(b)는 F 1s의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. F 1s의 피크는 684.5 eV의 결합에너지에서 존재하고, CF<sub>x</sub> 피크는 688.45 eV, RuF<sub>x</sub> 피크는 685 eV에서 존재한다. 그림 3(b)에 보인바와 같이, CF<sub>4</sub>를 첨가한 경우 CF<sub>x</sub> 피크가 급격하게 증가하고 RuF<sub>x</sub> 피크가 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 그림 3

의 XPS 분석 결과로부터 F와 Ru가 반응하여 식각물을 떨어뜨릴 뿐만 아니라, O와 Ru가 반응하지 못하게 하는 표면 보호막으로 작용하는 것으로 판단된다.

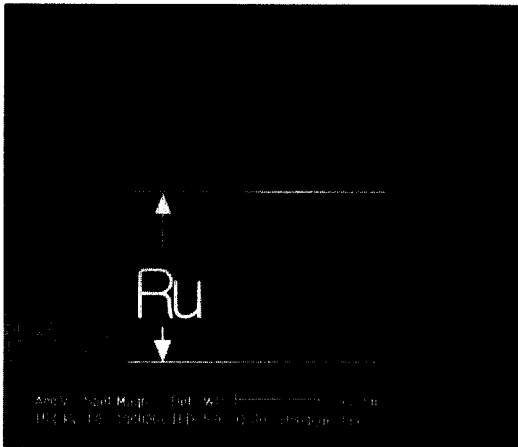


그림 4.  $CF_4$  (80%)/ $O_2$  (20%) 혼합 조건에서 식각한 Ru 박막의 식각단면.

Fig. 4. SEM micrograph of etched Ru thin film at additive 80%  $CF_4$  into 20%  $O_2$ .

그림 4는  $O_2$  플라즈마에 80%의  $CF_4$ 를 첨가하여 식각한 Ru 박막의 단면 SEM profile을 보이고 있다. 이전 연구에서  $Cl_2/O_2$ 의 조건에서 식각한 경우에 15 mTorr의 최적화 조건에서 약 78°의 profile을 얻을 수 있었으나,  $O_2$  플라즈마에  $CF_4$ 를 첨가한 경우 거의 90°로서 약 12°정도 개선된 것을 확인할 수가 있었다[7].  $O_2$  플라즈마와 10%  $CF_4$ 일 때는 PR 마스크로 프로파일을 확인 할 수 없었다. 따라서 Ru 또는  $RuO_2$  박막을 식각할 때는 주로 식각 마스크로서 감광막이 아닌 산화막이나 다른 하드 마스크를 사용해야 할 것으로 판단된다. 그러나 산화막을 마스크로 사용하는 것에 대한 문제점은 산화막 형성시 공정 단계가 복잡해지고, 비용이 많이 들기 때문에  $O_2$  가스에 첨가 가스로  $CF_4$ 를 첨가하여 식각을 하는 것이 바람직하다고 판단된다.  $CF_4$ 가스를 첨가하면, 비휘발성 반응 생성물인  $RuF_x$  화합물은 식각 공정시 측벽 및 하부 면에 동시에 형성되지만, 하부 면은  $RuF_x$  화합물이 O,  $CF_3$  이온에 의해 제거되어 박막이 O 라디칼과의 화학적 결합을 할 수 있다. 이러한 결과로 비휘발성인  $RuF_x$  화합물이 O 라디칼에 의한 측벽의 화학적 식각의 진행을 방지하여 프로파일을 개선시킨 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 논문은 Ru 박막을  $O_2$  가스에  $CF_4$  가스 첨가비에 따라 ICP 식각 시스템을 이용하여 식각하였다. Ru 박막의 최대 식각률은  $CF_4/O_2$ 의 비가 1/9인 조건에서 168 nm/min이었으며, 이때  $SiO_2$ 의 식각 선택비는 1.3이었다. Ru 박막은 O 라디칼에 의해 효과적으로 제거되었으며,  $CF_4$  가스를 20% 이상 첨가한 경우 박막의 식각률은 감소되었다. 그러나  $CF_4$  첨가시에 식각 프로파일이 90°에 가까운 것으로 보아  $O_2$  플라즈마 식각조건 보다 개선되는 것을 확인하였다.  $CF_4/O_2$  플라즈마에서 식각된 Ru 박막의 XPS 분석 결과로부터 시료 표면에 Ru-F 형태의 결합이 존재함을 확인하였고, 비휘발성인  $RuF_{3-4}$  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.

#### 참고 문헌

- [1] 안태현, 서용진, 김창일, 장의구, "고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 188, 2000.
- [2] 강명구, 김경태, 김창일, "유도결합 플라즈마에 의해 식각된 PZT 박막의 식각 damage 개선", 전기전자재료학회논문지, 14권, 7호, p. 551, 2001.
- [3] H. Yamaguchi, S. Matsubara, K. Takemura, and Y. Miyasaka, "Reactive coevaporation synthesis and characterization of  $SrTiO_3$ - $BaTiO_3$  thin films", Proceedings of the 1992 IEEE 8th Symposium on the Application of Ferroelectrics, p. 258, 1992.
- [4] 장호정, 서광중, 장지근, "비휘발성 메모리용 SBT 강유전체 박막의 제조 및 특성연구", 대한전자공학회논문지, 35권, 3호, p. 39, 1998.
- [5] 홍석경, 신주철, 양홍근, 김형준, " $RuO_2$  박막 위에 입힌  $Pb(Zr,Ti)O_3$  강유전체 박막의 피로 및 retention 특성", 한국재료학회 1996추계학술대

- 회논문집, 11권, p. 59, 1996.
- [6] 김경태, 김창일, 권지훈, 심일운, "MOD 법으로 제작된  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  박막의 강유전 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 6호, p. 468, 2002.
- [7] T. Yunogami and K. Noijiri, "Anisotropic etching  $\text{RuO}_2$  and Ru with high aspect ratio for gigabit dynamic random access memory", J. Vac. Sci. Tech. B, Vol. 18, p. 1911, 2000.
- [8] M. Nakahara, S. Tsunekawa, K. Watanabe, T. Arai, T. Yunogami, and K. Kuroki, "Etching technique for ruthenium with a high etch rate and high selectivity using ozone gas", J. Vac. Sci. Tech. B, Vol. 19, p. 2123, 2001.
- [9] R. E. Walkup, K. L. Saenger, and G. S. Selwyn, "Studies of atomic oxygen in  $\text{O}_2+\text{CF}_4$  rf discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy", J. Chem. Phys., Vol. 84, p. 2668, 1986.
- [10] "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 79th. edited by D. R. Lide, CRC Press, Boston, 1996.
- [11] J. Baborowski, P. Murlat, N. Ledermann, and S. Hiboux, "Etching of  $\text{RuO}_2$  and Pt thin films with ECR/RF reactor", Vacuum, Vol. 56, p. 51, 2000.
- [12] E. J. Lee, J. W. Kim, and W. J. Lee, "Reactive ion etching mechanism of  $\text{RuO}_2$  thin films in oxygen plasma with the addition of  $\text{CF}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ , and  $\text{N}_2$ ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 2634, 1998.