

# 강유전체 메모리 소자 응용을 위한 RuO<sub>2</sub> 박막의 제작과 특성에 관한 연구

강성준\*, 정양희\*\*

\* 여수대학교 반도체·응용물리학과

\*\* 여수대학교 전기공학과

## A Study on the Preparation and Properties of RuO<sub>2</sub> Thin Films for Ferroelectric Memory Device Applications

Seong Jun Kang\*, Yang Hee Joung\*\*

\* Dept. of Semiconductor and Applied Physics, Nat'l Yosu University

\*\* Dept. of Electrical Engineering, Nat'l Yosu University

E-mail : sjkang@yosu.ac.kr

### Abstract

RuO<sub>2</sub> thin films are prepared by RF magnetron reactive sputtering and their characteristics of crystallization, microstructure, surface roughness and resistivity are studied with various O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratios and substrate temperatures. As O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio decreases and substrate temperature increases, the preferred growing plane of RuO<sub>2</sub> thin films are changed from (110) to (101) plane. With increase of the O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio from 20 % to 50 %, the surface roughness and the resistivity of RuO<sub>2</sub> thin films increase from 2.38 nm to 7.81 nm, and from 103.6 μΩ-cm to 227 μΩ-cm, respectively, but the deposition rate decreases from 47 nm/min to 17 nm/min. On the other hand, as the substrate temperature increases from room temperature to 500 °C, resistivity decreases from 210.5 μΩ-cm to 93.7 μΩ-cm. RuO<sub>2</sub> thin film deposited at 300 °C shows a excellent surface roughness of 2.38 nm. As the annealing temperature increases in the range between 400 °C and 650 °C, the resistivity decreases because of the improvement of crystallinity. We find that RuO<sub>2</sub> thin film deposited at 20 % of O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio and 300 °C of substrate temperature shows excellent combination of surface smoothness and low resistivity so that it is well qualified for bottom electrodes for ferroelectric thin films.

### 1. 서론

최근에 우수한 유전특성 및 분극특성을 갖는 강유전체 박막들을 ULSI DRAM 과 FRAM 에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 그러나, silicon 위에 강유전체 박막을 사용하여 capacitor 를 만들 경우, 계면에 유전상수가 작은 silicon oxide 층이 형성되어 강유전체 특성을 저하시킨다[2]. 따라서 강유전체 박막을 실제 메모리 소자에 응용하기 위해서 해결해야 할 가장 중요한 문제중의 하나가 전극물질의 개발이다. 현재 강유전체 박막의 하부전극으로 가장

많이 이용되고 있는 재료는 platinum (Pt) 인데, Pt 는 silicon 또는 silicon oxide 와 adhesion 이 좋지 않아서 후속 열처리 공정에서 박막이 떨어져 나오는 peeling 현상이 나타나기도 하고, 증착과정에서 발생하는 압축응력과 lattice mismatch 에 의한 hillock 이 쉽게 형성된다[3]. 이러한 hillock 은 capacitor 단락의 주된 원인이 되어 소자의 신뢰성이라는 측면에서 매우 큰 약점으로 지적되고 있다. 또한 Pt 는 화학적으로 매우 안정하여 패터닝시 식각공정이 어려운 문제점등이 제기되고 있다[4]. 반면에 RuO<sub>2</sub> 는 tetragonal rutile 구조를 갖는 천이 금속 산화물

로서 열적으로 안정하며 내부식성이 우수하다. 또 bulk 상태의 비저항이 35.2 μΩ-cm 로 우수한 전기전도도를 나타내며, 산소와 silicon 에 대한 뛰어난 확산방지특성을 나타내기 때문에 강유전체의 하부전극으로 이용하기에 적합하다 [5]. 특히 RuO<sub>2</sub> 를 FRAM 의 하부전극으로 이용하면 Pt 전극을 사용한것에 비하여 매우 향상된 fatigue 특성을 나타내므로 FRAM 의 하부전극으로 주목받고 있다[6-8].

따라서, 본 연구에서는 RF magnetron reactive sputtering 법을 이용하여 RuO<sub>2</sub> 박막의 제작시, 산소농도 및 기판온도가 RuO<sub>2</sub> 박막의 미세구조, 결정성, 비저항과 특히 미세구조와 연관하여 표면거칠기에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 바탕으로 우수한 특성의 RuO<sub>2</sub> 박막 제작을 위한 증착조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 시료제작 및 실험 방법

본 연구에서는 RF magnetron reactive sputtering 법을 이용하여 RuO<sub>2</sub> 박막을 제작하였다. RuO<sub>2</sub> 박막증착에 사용된 target 은 Ru metal (순도:99.9%) 이고, 기판은 SiO<sub>2</sub> (1200 Å)/ p-type (100) Si 구조이다. Ar 과 O<sub>2</sub> 혼합비는 MFC 로 조절하여 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비를 20, 30, 40, 50% 로 변화시켰다. 증착에 사용된 RF power 는 125W 이고, 기판온도는 기판을 가열하지 않은 경우에서부터 200, 300, 400, 500℃ 까지 변화시켰다. 박막을 증착시키기 전의 초기 진공도는 3×10<sup>-6</sup> torr 이하로 유지시켰으며, 작업 압력은 2×10<sup>-3</sup> torr 로 일정하게 유지시켰다. 그 후, 원하는 증착조건에서 플라즈마의 안정을 위해 10분간 presputtering 한 다음 RuO<sub>2</sub> 박막을 증착시켰다.

RuO<sub>2</sub> 박막의 결정화 특성은 XRD, 미세구조는 SEM 을 이용하여 조사하였다. RuO<sub>2</sub> 박막의 두께는 α-step 과 SEM 을 이용하여 구하였고, 박막의 표면거칠기는 AFM 을 이용하여 관찰하였다. 비저항은 Four-point probe 를 사용하여 구하였다.

## 3. 결과 및 논의

Fig. 1 은 기판온도를 300℃ 로 고정시키고 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비를 변화시키며 증착시킨 박막의 SEM 사진을 나타낸 것이다. Fig. 1 에서 보듯이, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 의 비가 20% 일 때, 박막의 grain size 는 약 300~500Å 이고 치밀도도 비교적 우수한 반면에 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 의 비가 50% 로 증가하면 박막의 grain size 는 약 1000~

1200Å 로 증가하고 치밀도 및 표면거칠기가 불량해진다.

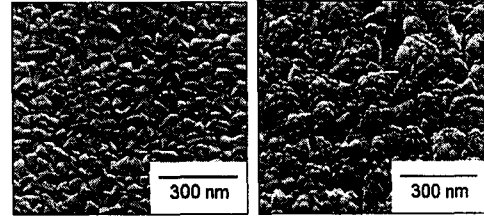


Fig. 1. SEM micrographs of RuO<sub>2</sub> thin film deposited with various O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio : (a) 20% and (b) 50% (sub. temp. : 300℃)

Fig. 2 는 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비를 20% 로 고정시키고, 기판온도를 변화시키며 증착시킨 박막의 SEM 사진이다. Fig. 2 에서 보듯이 기판온도가 증가함에 따라 박막의 표면 morphology 가 변화됨을 알 수 있다. 기판온도가 상온에서 300℃ 로 증가함에 따라 박막의 표면이 치밀해지는 것을 볼 수 있다. 그러나 기판온도가 400℃ 이상이 되면 grain 들의 모양이 뾰족한 형태로 되며 크기도 커져 표면거칠기가 불량해진다. 이는 400℃ 이상의 기판온도에서는 높은 열에너지로 인해 adatom 들의 mobility 가 높아져 이들이 열역학적으로 안정한 자리를 찾아갈 가능성이 커진다. 따라서 핵생성은 억제되는 반면에 입자 성장이 촉진되기 때문이다.

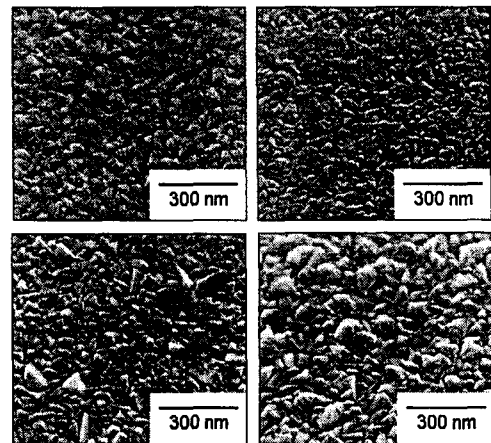


Fig. 2. SEM micrographs of RuO<sub>2</sub> thin film deposited with various substrate temperature : (a) No heating, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 500℃, (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio : 20%)

RuO<sub>2</sub> 박막을 강유전체 박막의 하부전극으로 사용하기 위해서는 RuO<sub>2</sub> 박막의 표면거칠기가 매우 중요한 요소이다. 하부전극의 표면거칠기가 크면, 하부전극위에 증착되는 박막이 전 영역에 걸쳐 균일한 특성을 확보하기 어렵게 되며, 실제 강유전체 박막의 하부전극으로 응용시, 상부에 증착되는 강유전체 박막의 두께가 매우 얇기 때문에 누설전류 및 절연파괴 특성에 악영향을 미친다.

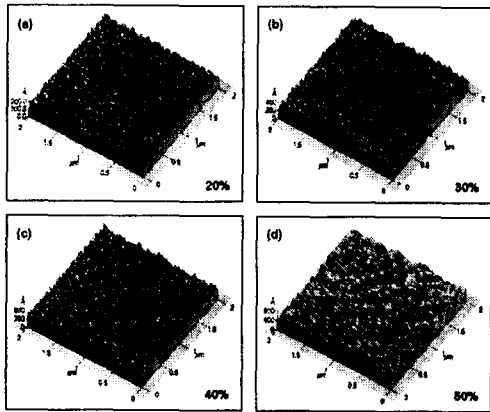


Fig. 3. The 3-D AFM images of RuO<sub>2</sub> thin film deposited with various O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio : (a) 20%, (b) 30%, (c) 40%, (d) 50%, (sub. temp. : 300°C)

Fig. 3 은 기판온도를 300°C 로 고정시키고 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비를 변화시키며 증착시킨 박막의 표면거칠기를 AFM 으로 조사한 결과를 나타낸 것이다. O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 20 에서 50% 로 증가함에 따라, 박막의 표면거칠기는 2.38 nm 에서 7.81 nm 로 증가하였다. 이는 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 의 비에 따른 grain size 의 증가가 박막의 표면거칠기에 직접적인 영향을 미친 결과라고 생각된다.

Fig. 4 는 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 의 비를 20% 로 고정시키고, 기판온도를 변화시키며 증착시킨 박막의 표면거칠기를 AFM 으로 조사한 결과를 나타낸 것이다. 기판온도가 상온에서 300°C 까지는 박막의 표면거칠기가 3.25 nm 에서 2.38 nm 으로 감소하였으며 400°C, 500°C 가 되면 표면거칠기가 각각 4.48 nm, 4.74 nm 로 증가하였다.

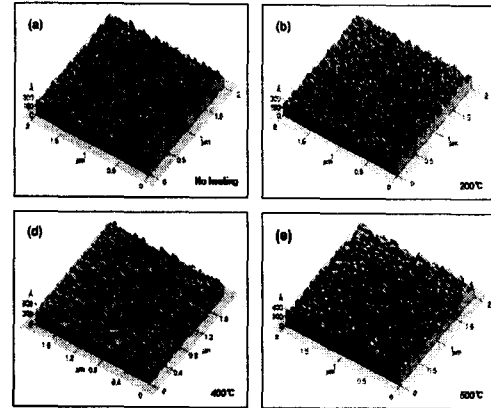


Fig. 4. The 3-D AFM images of RuO<sub>2</sub> thin film deposited with various substrate temperature : (a) No heating, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) : 20%)

Fig. 5 에 기판온도를 300°C 로 고정시키고 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 의 비를 변화시키며 증착시킨 박막의 비저항과 증착속도를 나타내었다. 증착속도는 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 증가함에 따라 47 nm/min 에서 17 nm/min 으로 감소하였다. RuO<sub>2</sub> 박막의 비저항은 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 증가함에 따라 103.6 μΩ-cm 에서 227 μΩ-cm 으로 증가하였다. 이에 대한 원인은 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 증가함에 따라 과잉의 산소가 grain boundary 에 위치하여 scattering 을 일으켜 전하의 이동도가 감소하기 때문이다[9].

Fig. 6 은 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 의 비를 20% 로 고정시키고, 기판온도를 변화시키며 증착시킨 박막의 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 상온에서 증착한 박막의 비저항은 210.4 μΩ-cm 로 매우 높았다. 기판온도가 상온에서 300°C 까지는 기판온도에 따라 비저항이 급속히 감소하였으나, 300°C 이상의 기판온도에서 부터는 비저항의 감소추세가 완만하였으며 500°C 에서 증착한 박막의 비저항은 93.7 μΩ-cm 이었다.

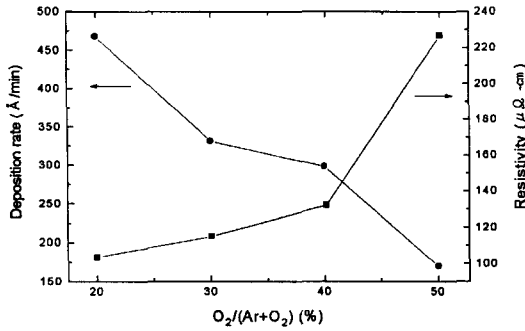


Fig. 5. Deposition rate and resistivity of RuO<sub>2</sub> thin films with various O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio (sub. temp. : 300°C)

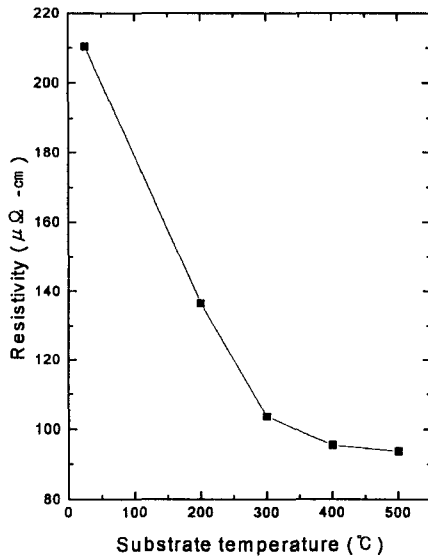


Fig. 6. Resistivity of RuO<sub>2</sub> thin films with various substrate temperature (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) : 20%)

Fig. 7 은 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 의 비를 20%, 기판온도를 300°C 로 하여 증착시킨 박막을 분위기 제어 없이 furnace 에서 후열처리 시켰을 때 후열처리 온도에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7 에서 보듯이, 300°C 에서 증착한 박막의 비저항은 103.6 μΩ-cm 이었으나, 650°C

에서 후열처리 한 후 비저항은 61.8 μΩ-cm 로 감소하였다. 후열처리 온도가 증가함에 따라, 비저항이 감소하는 것은 박막의 결정성 향상에 기인하는 것으로 생각된다.

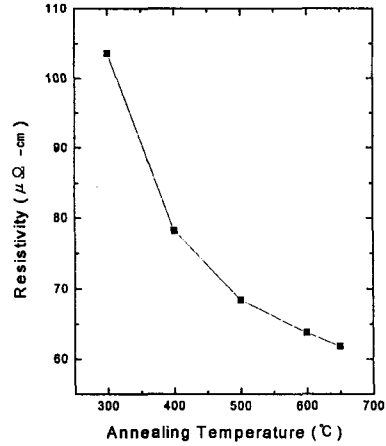


Fig. 7. Resistivity of RuO<sub>2</sub> thin films with various annealing temperature (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) : 20%, sub. temp. : 300°C)

#### 4. 결론

RF magnetron reactive sputtering 법으로 RuO<sub>2</sub> 박막을 제작하여, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비와 기판온도에 따른 박막의 결정화 특성, 미세구조, 표면거칠기, 전기적 비저항을 조사하였다. XRD 를 이용하여 RuO<sub>2</sub> 박막의 결정화 특성을 관찰한 결과, 모든 증착조건에서 RuO<sub>2</sub> 단일상이 관찰되었고, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 감소하고 기판온도가 증가함에 따라 (110) 면에서 (101) 면으로 우선배향방향이 변하였다. 이는 adatom 들의 mobility 가 증가하기 때문이다. O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 20 에서 50% 로 증가함에 따라, RuO<sub>2</sub> 박막의 표면거칠기는 2.38 에서 7.81 nm 로, 비저항은 103.6 에서 227 μΩ-cm 로 증가하는 추세를 나타내었다. 반면에 증착속도는 47 에서 17 nm/min 로 감소하였다. 기판온도에 대해서는 상온에서 300°C 로 기판온도가 증가함에 따라 RuO<sub>2</sub> 박막의 표면이 치밀해지지만 기판온도가 400°C 이상이 되면 입자성장이 촉진되기 때문에 grain 들의 모양이 뾰족한 형태로 되며 크기도 커지고 표면거칠기도 증가되었다. 그러나, 기판온도가 상온에서 500°C 로 증가함에 따라 RuO<sub>2</sub>

박막의 결정성이 향상되어, 비저항은 210.4 에서 93.7  $\mu\Omega\text{-cm}$  로 감소하였다.  $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$  의 비율 20%, 기판온도를 300 $^{\circ}\text{C}$  로 하여 증착시킨 박막을 분위기 제어 없이 furnace 에서 30분 동안 annealing 시켰을 때 annealing 온도가 400 $^{\circ}\text{C}$  에서 650 $^{\circ}\text{C}$  로 증가함에 따라 비저항은 78.3 에서 61.8  $\mu\Omega\text{-cm}$  로 감소하였다. 이상의 결과로부터,  $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$  비 20%, 기판온도 300 $^{\circ}\text{C}$  의 조건에서 증착한  $\text{RuO}_2$  박막이 표면거칠기가 2.38 nm 로 가장 우수하고, 650 $^{\circ}\text{C}$  에서 열처리 하였을 때 비저항도 61.8  $\mu\Omega\text{-cm}$  로 비교적 작아 강유전체 박막의 하부전극으로 사용하기에 가장 적합함을 알 수 있었다.

[ 참고문헌 ]

- [1] K. Suu, A. Osawa, N. Tani, M. Ishikawa, K. Nakamura, T. Ozawa, K. Sameshima, A. Kamisawa, and H. Takasu, "Preparation of  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  ferroelectric films by RF sputtering on large substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 9B, 1996, pp. 4967~4971.
- [2] K. Yoshikawa, T. Kimura, H. Noshiro, S. Ohtani, M. Yamada, and Y. Furumura, "RuO<sub>2</sub> thin films as bottom electrodes for high dielectric constant materials", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 343, 1994, pp. 511~516.
- [3] H. N. Al-shareef, K. D. Gifford, P. D. Hern, S. H. Rou, O. Auciello and A. I. Kingon, "Bottom electrodes for ferroelectric thin films", *Integrated Ferroelectrics.*, vol. 3, 1993, pp. 321~332.
- [4] 신웅철, 윤순길, "Hot-wall MOCVD 에 의한 RuO<sub>2</sub> 박막의 특성", *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 9, 1996, pp. 969~976.
- [5] L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer, and D. S. Yee, "Characterization of reactively sputtered ruthenium dioxide for very large scale integrated metallization", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50 (26), 1987, pp. 1879~1881.
- [6] H. Maiwa, N. Ichinose, and K. Okazaki, "Preparation and properties of Ru and RuO<sub>2</sub> thin film electrodes for ferroelectric thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 9B, 1994, pp. 5224~5226.
- [7] D. P. Vijay and S. B. Desu, "Electrodes for  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ferroelectric thin films", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 9, 1993, pp. 2640~2645.
- [8] K. Takemura, T. Sakuma, and Y. Miyasaka, "High dielectric constant (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin films prepared on RuO<sub>2</sub>/sapphire", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64 (22), 1994, pp. 2967~2969.
- [9] L. Krusin-Elbaum, "Effect of oxygen on the electrical transport in RuO<sub>2</sub>", *Thin Solid Films*, vol. 169, 1989, pp. 17~24.