

Hot-wall MOCVD에 의한 RuO₂ 박막의 특성

신웅철 · 윤순길

충남대학교 재료공학과 전자공업연구소
(1996년 6월 8일 접수)

Characterization of RuO₂ Thin Films by Hot-wall Metal Organic Chemical Vapor Deposition

Woong-Chul Shin and Soon-Gil Yoon

Electro-Ceramic Research Lab., Dept. of Mater. Eng., College of Eng., Chungnam National University,
Daebuk Science Town, 305-764, Taejeon, Korea
(Received June 8, 1996)

요 약

Hot-wall MOCVD법으로 SiO₂(1000 Å)/Si 기판위에 RuO₂ 박막을 증착하였다. RuO₂ 박막의 결정성은 증착온도가 증가함에 따라 증가하였고, 박막의 두께가 증가함에 따라 우선성장방향이 (200)면에서 (101)면으로 변화하였다. 이런 우선성장방향을 변화는 박막의 결정구조와 응력에 의해서 영향을 받는다. 300°C에서 증착된 RuO₂ 박막의 두께 2700 Å에서 전기적 비저항은 52.7 μΩ-cm이었고, 이는 고유전물질의 하부전극으로 이용하기에 적합하다. 그러나 박막의 두께가 감소함에 따라 전기적 비저항이 증가하였다. 산소압력이 증가할수록 결정립의 크기가 감소하였으며 전기적 비저항은 증가하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 RuO₂ 박막은 치밀화되고 이로 인해 전기적 비저항은 감소하였다

ABSTRACT

RuO₂ thin films were deposited on SiO₂(1000 Å)/Si by hot-wall Metal Organic Chemical Vapor Deposition. The crystallinity of RuO₂ thin films increased with increasing deposition temperature, and the preferred orientation of RuO₂ films converted (200) plane to (101) plane with increasing film thicknesses. Such a change in preferred orientation was influenced on the crystallographic structure and the residual stress of RuO₂ thin films. The resistivity of the 2700 Å-thick RuO₂ thin films deposited at 300°C was 52.7 μΩ-cm and they could be applicable to bottom electrodes of high dielectric materials. However, the resistivity of RuO₂ thin films increased with decreasing film thicknesses. The grain size and the resistivity of films decreased and increased with increasing oxygen flow rate, respectively. RuO₂ thin films were densified with increasing the annealing temperature, and showed the decrease of resistivity.

Key words: RuO₂, MOCVD, Resistivity, Electrode

1. 서 론

최근에 비휘발성 메모리소자로서 강유전체 박막의 연구가 급속히 진행되고 있다. 이와 함께 고유전율 박막 재료의 실용화에 있어서 해결해야 할 중요한 문제 중의 하나가 전극물질의 개발이다. 현재 고유전율 capacitor의 하부전극으로 Pt 등의 metal 전극¹⁾과 RuO₂ 등의 simple oxide 전극, 그리고 (La,Sr)CoO₃(LSCO) 등의 complex oxide²⁾가 연구되고 있는데, Pt 전극은 Si 또는 silicon

oxide와의 adhesion이 좋지 않아서 후속 열처리 공정에서 박막이 떨어져 나오는 peeling 현상이 나타나기도 하고, 증착과정에서 발생하는 압축응력과 lattice mismatch에 의한 hillock³⁾등이 나타나고 또한 Pt의 화학적 안정성으로 패턴형성시 식각공정이 어려운 문제점등이 제기되고 있다. 반면에 ruthenium oxide는 강유전체와의 lattice mismatch가 적고 열적으로 안정하며⁴⁾ 내부식성이 우수하다.

또한 bulk 상태의 비저항이 35.2 μΩ-cm 정도로 좋은

전기전도도를 보이며⁵⁾, 산소와 실리콘에 대한 뛰어난 확산방지특성을^{6,7)} 가지므로써 PZT나 BST 등의 고유전 물질의 하부전극으로써 연구가 활발히 진행 중이다^{8,9)}.

특히 RuO₂ 박막은 Pt 등의 전극에 비하여 매우 향상된 fatigue 특성을^{5,8)} 보이므로써 Non-volatile random access memory(NVRAM)에서 강유전체 capacitor의 하부 전극으로 최근 각광받고 있다.

지금까지 RuO₂ 박막에 대한 연구는 거의 sputtering에 의해 진행되었는데 비해¹⁰⁾ 본 연구에서는 step coverage가 좋고, uniformity의 향상을 보이는 유기화학 증착법으로^{6,11)} RuO₂ 박막을 제조하여 특성을 연구하였으며 특히 산소 flow rate에 따른 박막의 결정성 향상과 비저항을 측정하고 열처리 조건에서의 박막의 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

기판은 SiO₂(1000 Å)/Si를 사용하였고, trichloroethylene(C₂HCl₃)으로 30분, acetone, methanol로 각각 10분씩 초음파 세척한 후 고순도 질소로 표면의 불순물을 제거한 후 chamber에 장입하였다. 장입시킨 후 chamber 내를 Ar gas로 2~3차례 purging한 후 시편을 가열하였다.

기판온도는 200°C에서 350°C까지 변화시켰으며 반응 가스로 O₂를 사용하였으며 flow rate는 50 sccm에서 300 sccm까지 변화시켰다.

반응 source는 Bis-ruthenium(ruthenocene)을 사용하였으며 source의 vapor양을 조절하기 위해 65°C에서 85°C로 bubbler의 온도를 변화시켰고, 운반개스로 Ar 을 이용하였다.

상세한 증착조건을 Table 1에 나타냈으며 본 연구에 사용된 hot-wall MOCVD 장비의 개략도는 Fig. 1에서

Table 1. Deposition Conditions for RuO₂ Thin Films Preparation.

Source material	Ru(C ₅ H ₅) ₂
Bubbling temperature	65~85°C
Carrier gas (Ar) flow rate	50~200 sccm
Reaction gas (O ₂) flow rate	50~300 sccm
Deposition temperature	200~350°C
Deposition time	0.25~4 h
Deposition pressure	3 torr
Substrate	SiO ₂ (1000 Å)/Si

보였다.

2.2. 측정

MOCVD장비로 제조된 RuO₂ 박막의 결정구조 분석은 X-Ray diffractometer(Rigaku, Cu target, Ni filter)를 이용하였고, 박막에 작용하는 응력의 측정은 stress anal-

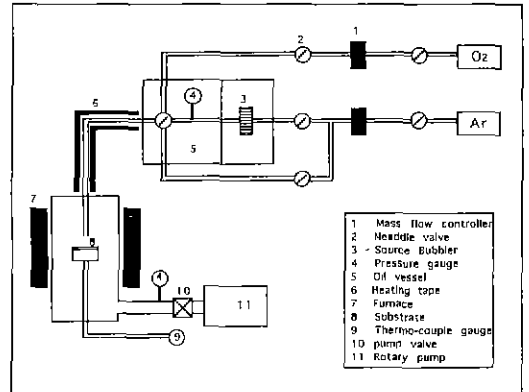


Fig. 1. Schematic diagram of RuO₂ MOCVD apparatus.

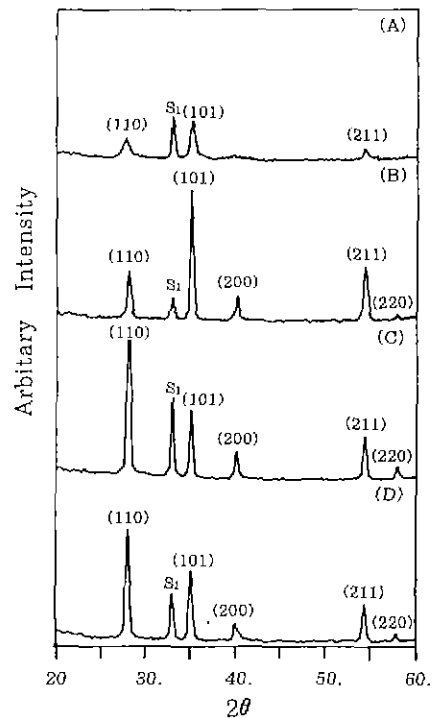


Fig. 2. XRD patterns with various deposition temperatures (A) 200°C (B) 250°C (C) 300°C (D) 350°C

ysis(Rigaku)을 사용하였으며 증착된 박막의 두께 및 미세구조는 Scanning Electron Microscope(AKASHI, ISI-GS130C)를 사용하였다.

Four-point probe를 이용하여 면저항을 측정하였고, 박막의 두께를 곱하여 RuO₂ 박막의 비저항을 구하였다. RuO₂ 박막 증착층의 성분분석을 위해 Auger electron spectroscopy(AES)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 증착온도 변화에 따른 XRD 회절 패턴이다. 비교적 낮은 온도인 200°C에서 350°C까지 RuO₂에 의한 회절선만이 관찰되는 것으로 보아 단일상의 RuO₂가 증착된 것으로 볼 수 있다.

Fig. 3은 증착시간에 따른 XRD 회절 패턴이다. 30분에서 2시간까지 증착시간을 변화시켜 측정된 결과 마찬가지로 RuO₂의 단일상만이 증착된 것을 볼 수 있다.

특히 1시간까지는 (110)면 peak intensity가 크게 나타났지만 그 이후부터 (101)면 peak가 가장 강하게 나타났다. 이러한 경향은 source vapor 온도의 변화에서도

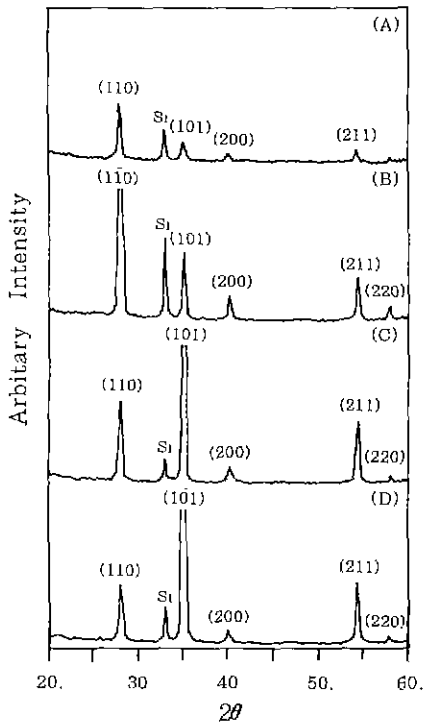


Fig. 3. XRD patterns deposited at 300°C with various deposition times.
(A) 0.5 h (B) 1 h (C) 1.5 h (D) 2 h

나타났으며, 산소의 flow rate를 변화시킴으로써 XRD 패턴을 관찰하여도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 RuO₂ 박막이 증착조건의 변화에 따라 우선성장 방향이 변하므로 이것을 보다 정확히 규명하기 위하여 각 XRD 회절 패턴에 따른 Texture Coefficient(TC)를 계산하였다.

이때 사용된 식은 다음과 같다¹²⁾.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

여기서 I(hkl)은 (hkl)면에서 측정된 intensity이며

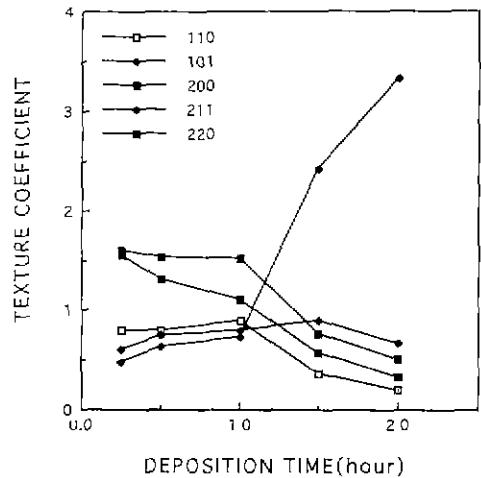


Fig. 4. Texture coefficient of RuO₂ thin films deposited at various deposition times.

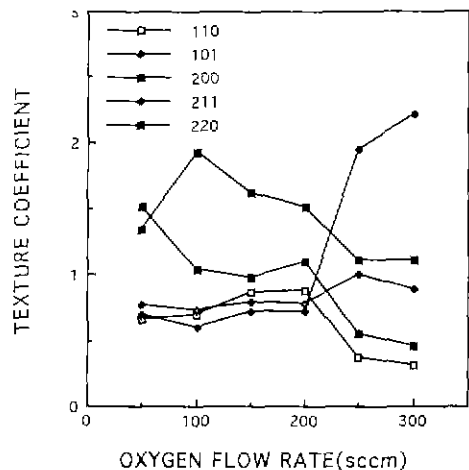


Fig. 5. Texture coefficient of RuO₂ thin films deposited at various oxygen flow rates.

$I_s(hkl)$ 는 ASTM 표준분말 패턴회절 data의 표준 intensity이며 n 은 회절 패턴 수이다.

$TC(hkl)$ 값이 1이거나 1보다 작을 때에는 무질서한 성장을 보이며 1보다 매우 클 때에는 그 방향으로의 우선성장함을 나타낸다.

Fig. 4, 5는 각각 증착시간, 산소 flow rate의 변화에 따른 Texture Coefficient의 변화를 나타낸다. 위 두 그래프에서 보듯이 각기 다른 조건의 변화인데도 불구하고, 초기에는 (200)방향의 성장을 보이다가 어느 일정 범위 이상에서는 (101)방향의 강한 우선 성장을 보이는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 source bubbling 온도에 따른 Texture Coefficient의 변화에서도 마찬가지로 나타난다.

이러한 배향성의 변화는 증착초기에 Si(100)기판의 영향으로 RuO_2 박막은 (200) 방향의 성장을 보이지만 일정두께(1500 Å) 이상에서는 이러한 기판의 영향에서 벗어난 RuO_2 박막 자체의 안정한 (101)방향으로 우선 성장방향성이 바뀌며 이 배향성의 변화는 응력에 영향을 미치므로 증착초기에는 두께가 두꺼워지면서 stress가 증가하다가 1500 Å 이상에서 (101)방향으로 우선성장방향성이 바뀌면서 stress가 풀리는 것으로 생각된다.

이 배향성의 변화를 좀 더 자세히 관찰하기 위해서 본 연구에서는 각 조건에서의 두께와 잔류응력을 측정하였다. Fig. 6, 7은 증착시간, 산소 유량의 변화에 따른 각각의 박막두께와 그에 따른 응력의 변화를 보인다. 본 연구에서 사용된 응력측정방법은 XRD법을 이용하였고, 박막 내에 균일하게 존재하는 잔류 응력은 박막 내의 전반적인 격자상수의 변화를 초래하여 회절선이 이동하는 경향을 보이는데 이 회절선의 이동을 정확히 측정하므로써 응력을 측정하였다. 각각의 조건에서 Texture Coefficient와 두께의 변화를 비교해 보면 모든 조건에서 두께 1500 Å 이상에서부터 (200)방향에서 (101)방향으로의 우선성장이 바뀌는 것을 볼 수 있다. 특히 이 각각의 경우 stress의 변화를 비교해 보면 stress가 인장응력에서 압축응력으로 바뀌는 것을 볼 수 있다.

위 경우를 고려해 볼 때 박막의 우선성장방향은 증착조건의 영향보다는 기판과 박막 자체의 영향이 큰 것으로 판단된다.

Fig. 8은 기판온도 300°C, 산소 유량 200 sccm에서 시간에 따른 SEM의 표면과 단면의 미세구조이다. 1시간 증착시킨 RuO_2 박막은 두께가 1600 Å 정도이며, 표면은 비교적 평활하지만 1.5시간 증착시킨 RuO_2 박막은 두께가 2500 Å 정도이며, 표면상태는 입자들이 크고 매우 거친 것을 볼 수 있다. 1시간이나 1.5시간 모두 주상구조를 보이며 결정립 크기는 시간에 따라 증가함을 볼

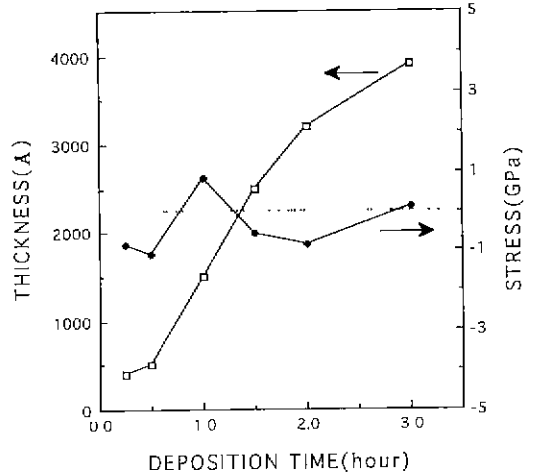


Fig. 6. The relationship of film thickness and stress for various deposition times

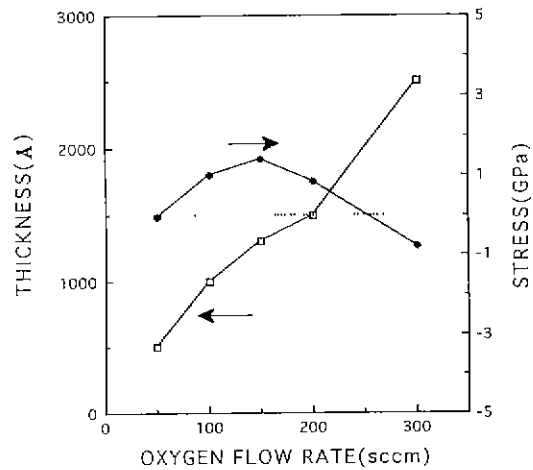


Fig. 7. The relationship of film thickness and stress for various oxygen flow rates.

수 있다.

Fig. 9의 (A)는 300°C에서 증착시킨 박막의 Auger spectrum인데 As-received인 RuO_2 박막에서는 탄소의 contamination이 심하지만 0.2 min sputter한 후는 탄소가 거의 함유되지 않은 RuO_2 박막을 보여준다. 이는 RuO_2 박막의 source인 $Ru(C_6H_5)_2$ 가 분해될 때 나오는 탄소가 박막내부에는 불순물로 침투되지 않고 모두 표면에 탈착됨을 알 수 있다. (B)는 같은 박막을 600°C 산소분위기에서 1시간 annealing한 후에 (A)와 같이 측정된 결과인데 As-deposited한 경우와 같은 경향을 보인다. (A)와 (B) 모두 As-received에서는 공기중에 박막이 노출

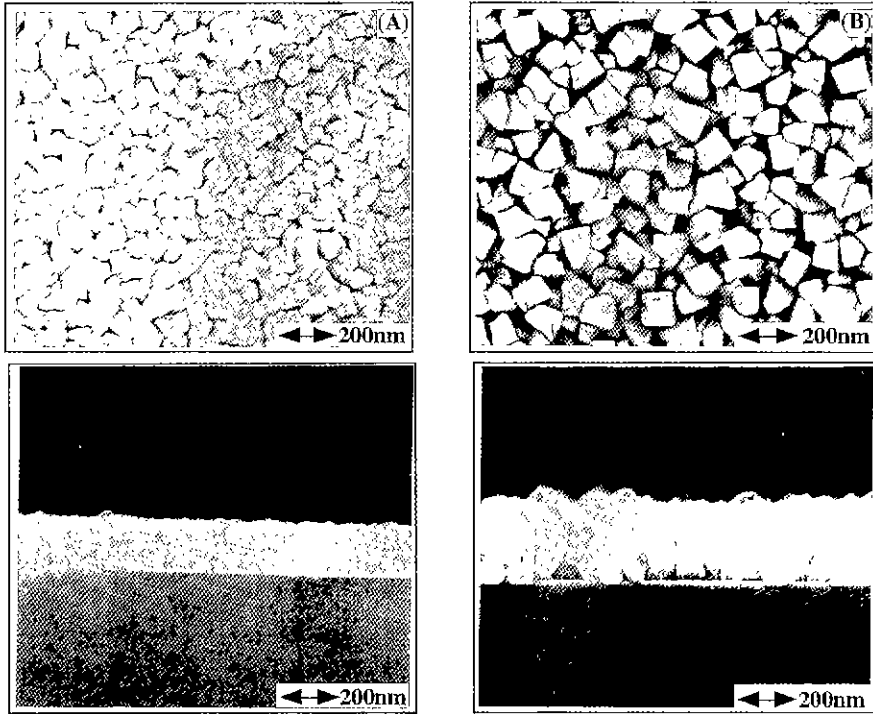


Fig. 8. SEM images of RuO₂ thin films deposited at different times of (A) 1 h and (B) 1.5 h [deposition temp.: 300°C, oxygen flow rate: 200 sccm].

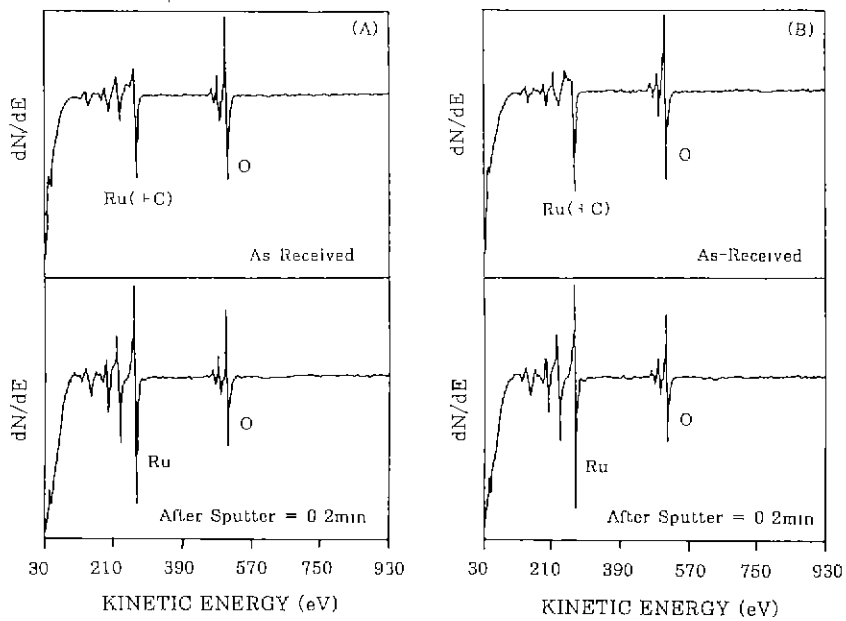


Fig. 9. AES spectrums of RuO₂ thin films.

(A) as deposited, 300°C (B) annealing, O₂, 1 h, 600°C

되어 탄소가 흡착되었지만, 0.2 min sputtering 후에는 흡착된 탄소가 거의 함유치 않은 순수한 박막을 얻었음을 보여준다.

Fig. 10은 두께변화와 산소 유량에 따른 전기적 비저항을 나타낸 그림이다. 산소 유량과 상관없이 두께가 두꺼워지면서 전기적 비저항이 감소함을 볼 수 있다. 산소 유량 200 sccm에서 두께가 500 Å에서 3900 Å으로 증가함에 따라 비저항은 325 μΩ-cm에서 74.24 μΩ-cm로 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이는 두께가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하며 RuO₂ 박막의 결정성이 향상됨에 기인한 것으로 생각된다. 또한 박막의 두께가 증가할수록 bulk 특성을 보이므로서 전기적 비저항이 감소하는 것으로 생각된다.

산소 유량에 따른 비저항을 보면 같은 두께에서 산소 유량이 적을수록 더 낮은 비저항을 갖는 것을 볼 수

있으며 50 sccm, 두께 2600 Å에서 약 52.7 μΩ-cm을 보인다. 이를 자세히 고찰하기 위하여 산소 유량에 따라 결정립 크기의 변화를 알아보았다. Fig. 11은 같은 두께에서 산소 유량에 따른 SEM의 단면 사진을 나타내는데 산소 유량이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소하는 것을 볼 수 있다.

이러한 현상을 비저항의 감소와 비교해 보면 결정립 크기가 증가할수록 결정립 경계에서 전도에 참여하는 phonons, electrons, defects, 그리고 impurities의 scattering이 감소하여 결국 비저항의 감소를 보이며 또한 산소 유량이 증가함에 따라 비저항의 증가는 결정립 크기에 의한 영향뿐만 아니라 산소 유량이 증가할수록 박막내의 산소의 양이 수 at% 정도 증가하여 이 과량의 산소가 결정립계 내에 위치하여 결국 전하의 이동을 감소시키므로 박막의 전기적 비저항을 증가시키는 원인으로 작용하게 된다는 K. Elbaum¹³⁾ 등의 논문과 일치한다.

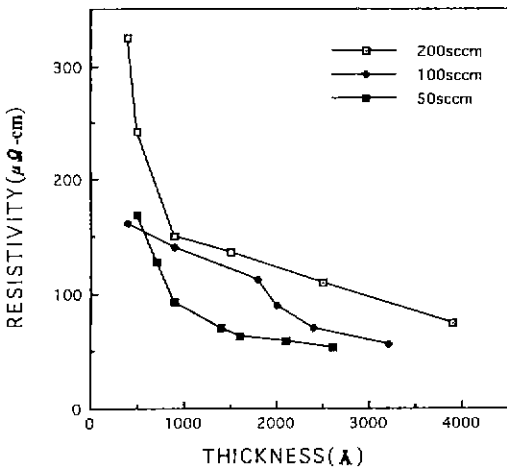


Fig. 10. Dependence of resistivity on the film thickness for various oxygen flow rates.

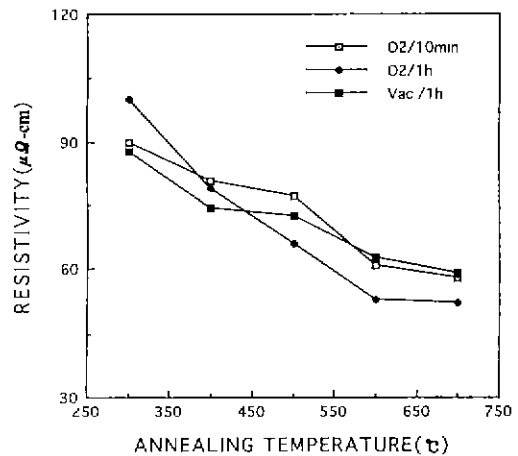


Fig. 12. The relationship of resistivity with annealing temperature for the annealing atmosphere.

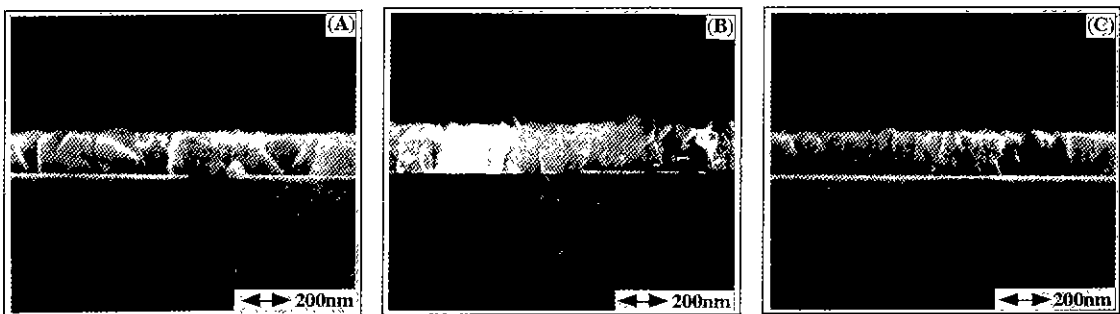


Fig. 11. SEM cross-sectional images of RuO₂ thin films deposited at various oxygen flow rates. (A) 50 sccm (B) 100 sccm (C) 200 sccm

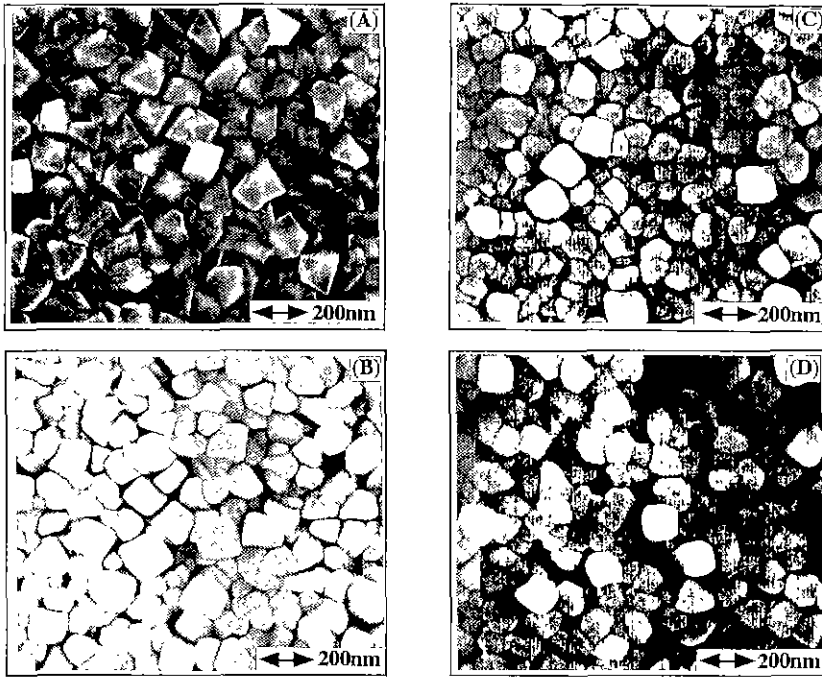


Fig. 13. SEM surface images of RuO₂ thin films with various annealing temperatures (A) as deposited, 300°C (B) annealing, O₂, 1 h, 400°C (C) annealing, O₂, 1 h, 500°C (D) annealing, O₂, 1 h, 600°C

Fig. 12는 각 annealing 조건에서 annealing 온도에 따른 전기적 비저항을 나타낸다. 산소 분위기에서나 진공상태에서 annealing 온도가 증가할수록 비저항이 감소하는 것을 보이는데 산소분위기, 700°C에서 1시간 annealing한 경우 비저항이 53.3 $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 낮은 비저항을 보인다.

이는 Fig. 13의 SEM사진에서 볼 수 있듯이 annealing 온도가 증가함에 따라 표면상태가 치밀해지고 또한 XRD 패턴에서 annealing 온도가 증가함에 따라 RuO₂ 박막의 결정성이 향상됨을 볼 수 있는데 이러한 영향들이 박막의 비저항을 감소시킨다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 hot-wall MOCVD에 의해 RuO₂ 박막을 증착시켜 결정성 및 미세구조와 전기적 비저항을 측정하였다.

증착온도가 비교적 낮은 200°C에서부터 단일상의 RuO₂ 박막을 얻었고, 증착온도와 source의 bubbling 온도, 그리고 산소 유량을 변화시켜 RuO₂ 박막의 XRD 패턴을 비교해 보면 증착 조건에 관계없이 모두 두께

1500 Å 이상에서 (200) 방향에서 (101) 방향으로의 우선성장방향이 바뀌는 것을 관찰하였다.

RuO₂ 박막은 주상정구조이며 산소 유량 50 sccm, 두께 2600 Å에서 비저항은 52.7 $\mu\Omega\text{-cm}$ 이며 산소 유량이 증가할수록, 두께가 감소할수록 전기적 비저항은 높아진다.

산소 유량이 50 sccm에서 200 sccm으로 증가함에 따라 결정립 크기는 약 1420 Å에서 690 Å으로 작아졌다. 산소분위기에서 1시간동안 400°C에서 700°C로 annealing 온도를 증가시키기에 따라 박막의 비저항은 99.4 $\mu\Omega\text{-cm}$ 에서 53.3 $\mu\Omega\text{-cm}$ 로 감소하였다.

REFERENCES

1. R. Bruchhaus, D. Pitzer, and W. Hoesler, "Investigation of Pt Bottom Electrodes for In-Situ Deposited Pb(Zr,Ti)O₃(PZT) Thin Films," *MRS Symp. Proc.*, **243**, 123 (1992).
2. R. Dat, D.J. Lichtenwalner, O. Auciello and A.I. Kingon, "Polycrystalline La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃/PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ Ferroelectric Capacitors on Platinized Silicon with no Polarization Fatigue," *Appl. Phys. Lett.*, **64**(20), (1994).

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.*, **3**, 321 (1993).
4. T.S. Kalkur, and Y.C. Lu, "Characteristics of Rapidly Thermally Annealed RuO₂ Films on SiO₂," *Thin Solid Films*, **205**, 266 (1991).
5. Hiroshi Maiwa, Noboru Ichimose, and Kiyoshi Okazaki, "Preparation and Properties of Ru and RuO₂ Thin Film Electrodes for Ferroelectric Thin Films," *Jpn. J. Appl Phys.*, **33**, (1994) Pt. 1, No. 9B.
6. 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. Electrochem. Soc.*, **132**(11), 2677 (1985).
7. L. Krusin-Elbaum and M. Wittmer. "Conducting Transition Metal Oxides: Possibilities for RuO₂ in VLSI Metallization," *J. Electrochem. Soc.*, **135**(10), 2610 (1988)
8. H.N. Al-shareef, A.I. Kingon, X. Chen, K.R. Bellur, O Auciello, "Contribution of Electrodes and Microstructures to the Electrical Properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ Thin Film Capacitors," *J Mater. Res.*, **9**(11), 2968 (1994).
9. L.A. Bursil, I.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**(3), 1521 (1994).
10. Keizo Sakiyama, Sigeo Onishi, Kazuya Ishihara, and Kunihiko Orita, "Deposition and Properties of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(3), 834 (1993).
11. Jie Si and S.B. Desu, "RuO₂ Films by Metal-organic Chemical Vapor Deposition," *J Mater. Res.*, **8**(10), 2644 (1993)
12. C. Barret and T.B. Massalski, "Structure of Metals," p. 204, Pergamon Press, Ltd., Oxford (1980).
13. L. Krusin-Elbaum, "Effect of Oxygen on the Electrical Transport in RuO₂," *Thin Solid Films*. **169**, 17-24 (1989).