

금속유기 화학증착법으로 증착시킨 RuO₂ 박막의 성장에 미치는 증착온도와 산소의 영향

신웅철 · 윤순길

충남대학교 재료공학과 전자요업연구실
(1997년 1월 16일 접수)

Effect of Deposition Temperature and Oxygen on the Growth of RuO₂ Thin Films Deposited by Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Woong-Chul Shin and Soon-Gil Yoon

Electro-Ceramics Research Lab., Dept. of Materials Eng., College of Eng.,
Chungnam National University, Daeduk Science Town, 305-764, Taejon, Korea.

(Received January 16, 1997)

요약

RuO₂박막은 SiO₂(1000Å)/Si와 MgO(100) 단결정 위에 낮은 증착온도에서 hot-wall MOCVD법으로 증착시켰다. 그리고 박막의 특성에 미치는 공정변수의 영향을 고찰하였다. 250°C의 비교적 낮은 온도에서부터 RuO₂의 단일상을 얻었으며 SiO₂(1000Å)/Si위에 증착된 RuO₂박막은 무질서한 배향을 보이는 반면 MgO(100) 단결정 위에 증착시킨 RuO₂박막의 경우에는 (hk0) 배향성을 보이는 것을 관찰하였다. 증착온도가 증가함에 따라 RuO₂박막의 결정성은 증가하였고 전기적 비저항은 감소하였다. O₂유량이 감소함에 따라 RuO₂박막의 비저항은 감소하였으며, 증착온도 350°C, O₂ 유량 50 sccm에서 증착된 두께 2600Å-RuO₂박막의 비저항은 52.7 μΩ-cm이었으며 이는 고 유전율질의 하부전극으로 이용하기에 적합하다.

ABSTRACT

RuO₂ thin films were deposited on SiO₂(1000Å)/Si and MgO(100) single crystal substrates at low temperatures by hot-wall metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD), and effects of deposition parameters on the properties of the thin films were investigated. RuO₂ single phase was obtained at lower deposition temperature of 250°C. RuO₂ thin films deposited onto SiO₂(1000Å)/Si substrates showed a random orientation, and RuO₂ films onto MgO(100) single crystals showed the (hk0) orientation. The crystallinity and resistivity of RuO₂ thin films increased and decreased with increasing deposition temperature, respectively. The resistivity of RuO₂ thin films decreased with decreasing the oxygen flow rate. The resistivity of the 2600Å-thick RuO₂ thin films deposited with O₂ flow rate of 50 sccm at 350°C was 52.7 μΩ-cm, and they could be applicable to bottom electrodes of high dielectric materials.

Key words : MOCVD, RuO₂, Resistivity

1. 서 론

최근 반도체 메모리 소자의 고 집적화가 진행됨에 따라서 고 유전율을 갖는 물질을 이용하는 차세대 DRAM(dynamic random access memory) 캐페시터의 연구와 비 휘발성 메모리 소자인 FRAM(ferroelectric random access memory) 소자로서 강유전체 박막에 대

한 연구가 활발히 진행중이다. 이와 함께 고 유전율질 재료의 실용화에 있어서 해결해야 할 중요한 문제중의 하나가 바로 전극물질의 선택 및 개발이다.

현재 고 유전율 캐페시터의 하부전극으로 Pt 등의 metal 전극¹과 RuO₂, IrO₂ 등의 simple oxide 전극, 그리고 (La,Sr)CoO₃(LSCO) 등의 complex oxide 전극²이 연구되고 있는데 이중 ruthenium oxide와 platinum이 가장 많

이 연구되고 있다. 금속전극 중 우수한 재료로 알려져 있는 Pt는 많은 장점에도 불구하고 Si 또는 silicon oxide와의 접착력이 좋지 않아서 후속 열처리 공정에서 박막이 떨어져 나오는 peeling 현상이 나타나기도 하고 증착과정에서 발생하는 압축응력과 격자불일치에 의한 hillock³⁾ 등이 나타나고 또한 Pt의 화학적 안정성으로 패턴 형성 시식각공정이 어려운 문제점 등이 제기되고 있다. 또한 비휘발성 메모리 소자의 하부전극으로 사용할 때 괴로특성에 대한 저항성이 좋지 않은 것으로 알려져 있다.

반면에 RuO₂는 rutile 구조를 갖는 천이 금속 산화물로서 bulk 상태의 비저항이 35.2 μΩ·cm 정도로 좋은 전기 전도도를 보이며⁴⁾ 산소와 silicon에 대한 뛰어난 확산 방지 특성을^{5,6)} 가짐으로써 PZT나 BST 등의 고유전률질의 하부전극으로 연구가 활발히 진행중이다.^{7,8)} 또한 RuO₂는 강 유전체와의 격자불일치가 작고 열적으로 안정하며⁹⁾ 내부식성이 우수하고 Pt 등의 전극에 비하여 매우 우수한 괴로저항성을 가짐으로써 비휘발성 메모리 소자인 NVRAM에서 강유전체의 캐페시터 하부전극으로 최근 각광받고 있다.

지금까지 RuO₂에 대한 연구는 거의 sputtering에 의해 진행되었는데¹⁰⁾ 비해 본 연구에서는 step coverage 특성이 우수하고 대량생산이 가능한 유기화학 증착법^{5,11)}으로 RuO₂ 박막을 제조하여 특성을 연구하였으며 특히 여러 가지 공정변수 중 증착온도와 O₂ 유량, 그리고 기판의 종류에 따른 박막의 결정성과 미세구조 그리고 전기적 비저항을 측정하여 강유전률질의 하부전극으로서의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험방법

RuO₂ 박막이 이미 보고된 실험장치인¹²⁾ hot-wall MOCVD 법으로 증착하였다. 사용된 기판은 P-type silicon wafer 위에 thermal oxide가 1000 Å 입혀진 기판과 MgO(100) 단결정을 사용하였으며, 이를 시편은 trichloroethylene(C₂HCl₃)으로 30분, acetone, methanol로 각각 10분씩 초음파 세척하고 고순도 질소로 표면의 불순물을 제거한 후 chamber에 장입하였다. 장입시킨 후 chamber내를 Ar gas로 2~3차례 purging 한 후 시편을 가열하였다. RuO₂의 구체적인 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

반응장치는 증착온도를 600°C 까지 올릴 수 있는 hot-wall type 저항로를 사용하여 기판의 실제온도를 250°C에서 400°C 까지 변화시켰으며 온도조절은 k-type 열전대를 부착시켜 조절하였다. 반응 source는 Ruthenocene(Ru(C₅H₅)₂)를 사용하였으며 bubbler의 온도를 65에서 85°C로 조절하여 source의 양을 조절하였으며 이들은 Ar가스와 함께 반응관으로 전달되었다. 반응가스로 O₂를 사용하였으며 MFC(mass flow controller)를 이용하여 유량을 50에서 300 sccm 까지 변화시켰다.

MOCVD 장비로 증착된 RuO₂ 박막의 결정구조 분석은 X-ray diffractometer(Rigaku, Cu target, Ni filter)로 사용하였고, 증착된 박막의 두께 및 미세구조는 scanning electron microscope(AKASCHI, ISI-GS 130C)를 사용하였다. Four-point probe를 사용하여 면적저항을 측정하고 박막의 두께를 곱하여 RuO₂ 박막의 비저항을 구하였다. RuO₂ 박막의 조성분석은 Rutherford backscattering spectroscopy(National Electrostatics Co., NEC3SDH)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 O₂ 유량이 200 sccm에서 SiO₂/Si 기판위에 증

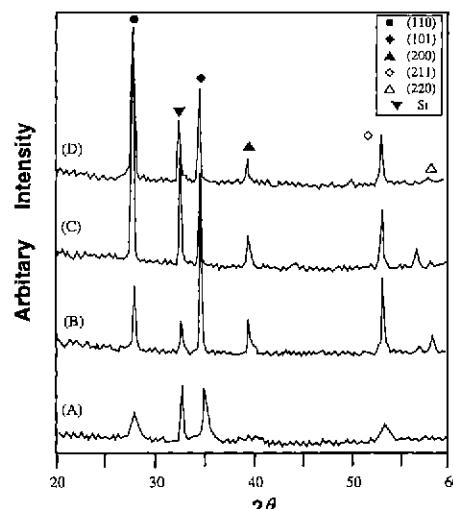


Fig. 1. XRD patterns of RuO₂ thin films deposited on SiO₂/Si substrate at various deposition temperatures of (A) 250 (B) 300 (C) 350 (D) 400°C.

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	250~400°C
Deposition time	0.25~4 h
Deposition pressure	3 torr
Substrate	SiO ₂ (1000 Å)/Si, MgO(100)

착시킨 RuO₂ 박막의 증착온도 변화에 따른 XRD 회절 패턴을 보여준다. 비교적 낮은 온도인 250°C에서 RuO₂에 의한 회절선만이 관찰되는 것으로 보아 단일상의 RuO₂

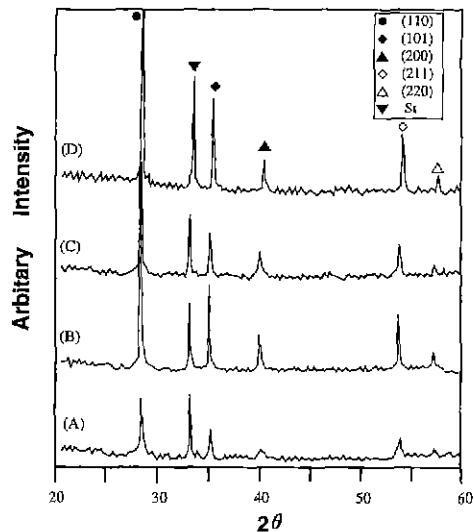


Fig. 2. XRD patterns of RuO₂ thin films deposited on SiO₂/Si substrate at various oxygen flow rates of (A) 50 (B) 100 (C) 150 (D) 200 sccm.

가 증착된 것을 알 수 있다. 증착온도가 증가함에 따라 RuO₂의 결정성이 향상되어 회절선의 강도가 증가하였다. Fig. 2는 증착온도 350°C에서 SiO₂/Si기판위에 증착시킨 RuO₂박막의 O₂유량의 변화에 따른 XRD 회절 패턴이다. 산소유량에 관계없이 모든 영역에서 박막은 무질서한 배향성을 보이며 O₂유량이 증가하면서 점점 결정성이 향상되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 O₂유량이 200 sccm에서 증착온도 변화에 따른 SiO₂/Si기판위에 증착시킨 RuO₂박막의 SEM 표면사진이다. Fig. 3의 (A)는 250°C에서 증착된 RuO₂박막의 표면 미세구조로서 결정립이 매우 작고 치밀하며 증착온도가 증가됨에 따라 결정립 크기가 증가하고 결정성도 향상되지만 350°C 이상의 온도에서 증착된 RuO₂박막은 매우 조대하고 거친 표면상태를 보인다. 이것은 RuO₂박막의 증착이 고온에서는 높은 열에너지에 의해서 핵생성보다 입자성장이 우선적으로 일어나기 때문으로 여겨진다. Fig. 4는 증착온도 350°C에서 SiO₂/Si기판위에 증착된 RuO₂박막의 O₂유량의 변화에 따른 SEM 표면사진이다. O₂유량이 적은 (A), (B)에서는 비교적 작은 결정립 크기를 갖고 치밀한 표면상태를 보이지만, O₂유량이 150 sccm 이상에서는 결정립이 성장하고 표면이 거친 것을 알 수 있다. 이는 전 연구에서 발표했듯이 RuO₂ MO-CVD는 주어진 반응온도 범위에서 전체반응이 물질전달

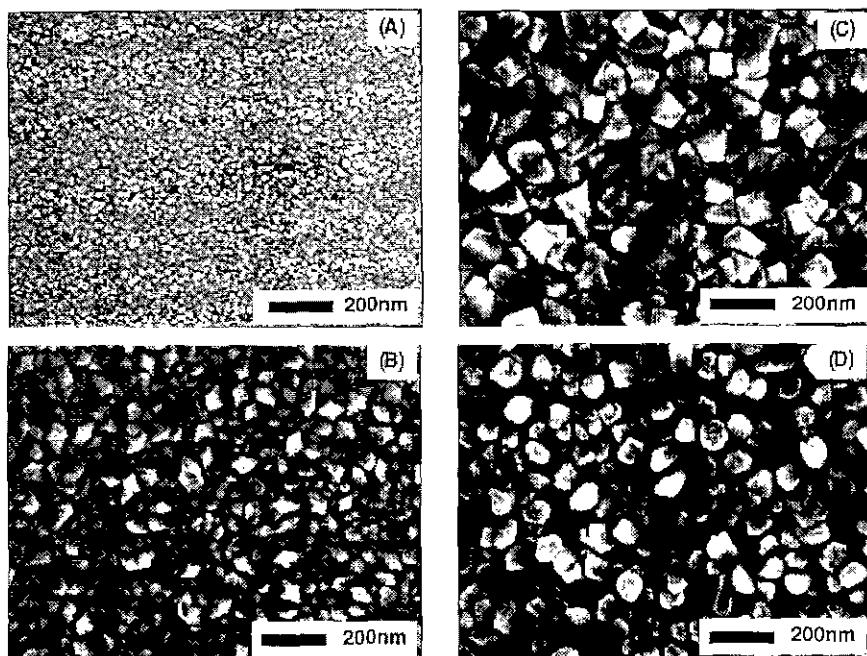


Fig. 3. SEM surface images of RuO₂ thin films for various deposition temperatures of (A) 250 (B) 300 (C) 350 (D) 400°C.

에 의해서 지배됨으로,¹³⁾ 반응가스가 증가되면서 RuO₂의 성장속도가 촉진되기 때문인 것으로 여겨진다.

Fig. 5는 O₂유량이 200 sccm에서 MgO(100) 기판위에 증착된 RuO₂박막의 온도변화에 따른 XRD회절패턴

을 보여준다. 250°C에서는 SiO₂/Si위에 증착된 RuO₂와 같이 무질서한 회절선이 모두 보이지만 증착온도가 증가되면서 (110)으로 강하게 배향하여 350°C에서는 (110), (220) 회절선이외의 peak은 관찰되지 않았다. 이

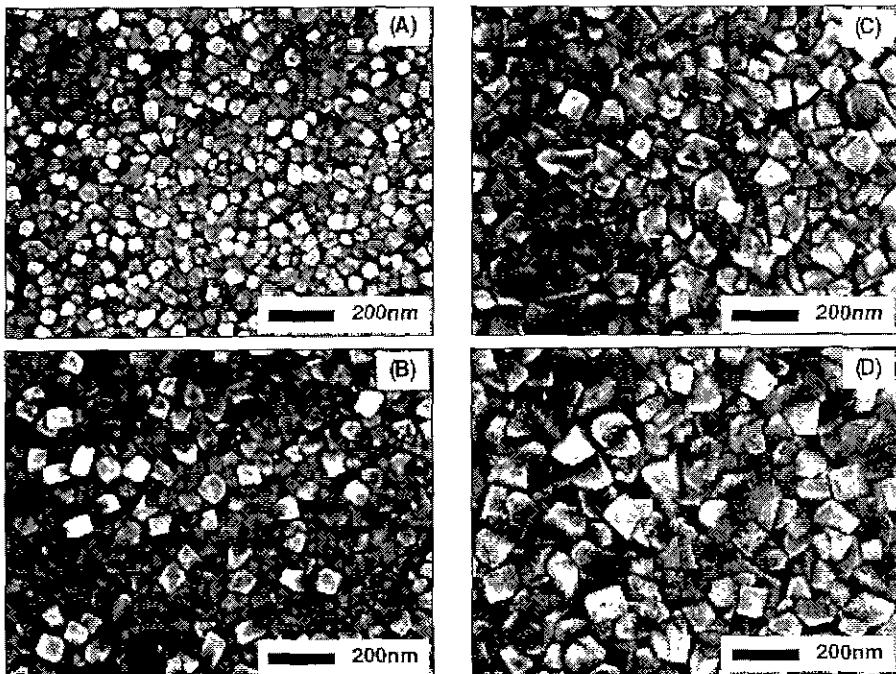


Fig. 4. SEM surface images of RuO₂ thin films for various oxygen flow rates of (A) 50 (B) 100 (C) 150 (D) 200 sccm.

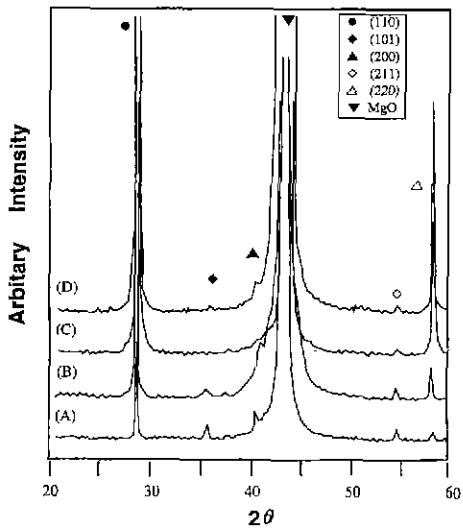


Fig. 5. XRD patterns of RuO₂ thin films deposited on MgO(100) substrate with various deposition temperatures of (A) 250 (B) 300 (C) 350 (D) 400°C.

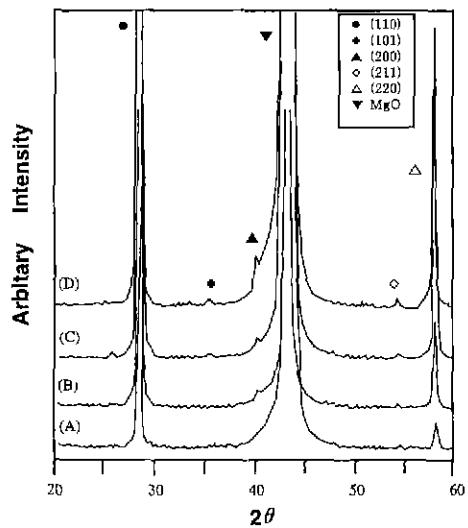


Fig. 6. XRD patterns of RuO₂ thin films deposited on MgO(100) substrate with oxygen flow rates of (A) 50 (B) 100 (C) 150 (D) 200 sccm.

는 증착온도가 증가되면서 MgO(100)과의 격자상수차가 5% 이내인 (110)으로 배향이 이루어지는 것으로 여겨진다. 하지만 증착온도가 400°C로 증가되면 (110)의 배향성이 더욱 강해지는 반면에 (200)peak도 함께 관찰된다. Fig. 6은 증착온도 350°C에서 MgO(100)기판위에

증착된 RuO₂박막의 O₂유량에 따른 XRD패턴이다. 낮은 O₂ 유량의 영역에서는 (110)의 배향성을 보이지만 유량이 증가하면서 (110), (220)peak이외에 RuO₂ peak들이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 O₂유량의 증가로 인해 RuO₂박막의 증착속도가 증가되므로 RuO₂ 반응원자들이 MgO(100)과의 격자상수차가 5% 이내인 (110)으로의 배향이 완전히 이루어지지 못하는 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 증착온도 350°C, O₂유량 100 sccm에서 MgO(100)에 증착된 RuO₂박막의 XRD pole figure이다. 이 시편의 분석을 위해 RuO₂ [111] pole을 선택하였다. 결정방향이 (110)방향을 나타내는 4-fold symmetry를 얻어 MgO(100) 위에 증착된 RuO₂박막은 (110) 방향의 강한 배향을 보임을 알 수 있다. Fig. 8은 O₂유량 200 sccm에서 MgO(100) 위에 증착시킨 RuO₂박막의 증착온도에 따른 SEM 표면사진이다. 250°C에서는 SiO₂/Si 위에 증착시킨 RuO₂박막과 마찬가지로 결정립 크기가 작고 완전히 성장하지 못한 것을 볼 수 있으며 온도가 증가할수록 결정립이 성장하여 350°C에서 가장 치밀하고 표면이 smooth한 것을 볼 수 있다. 하지만 증착온도가 400°C로 증가되면 특정한 결정립만이 성장속도가 빨라져 표면이 매우 거친 것을 볼 수 있다. Fig. 9은 증착온도 350°C에서 O₂유량에 따른 MgO(100)위에 증착시킨 RuO₂박막의 SEM표면사진이다. O₂유량이 50 sccm에서

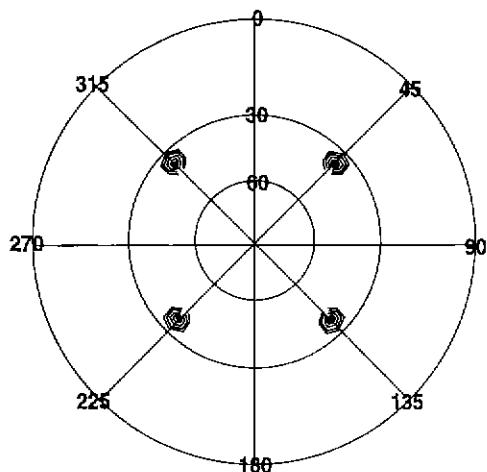


Fig. 7. Pole-figures of RuO₂(110) thin films deposited at 350°C on MgO(100) substrate by the [111] pole.

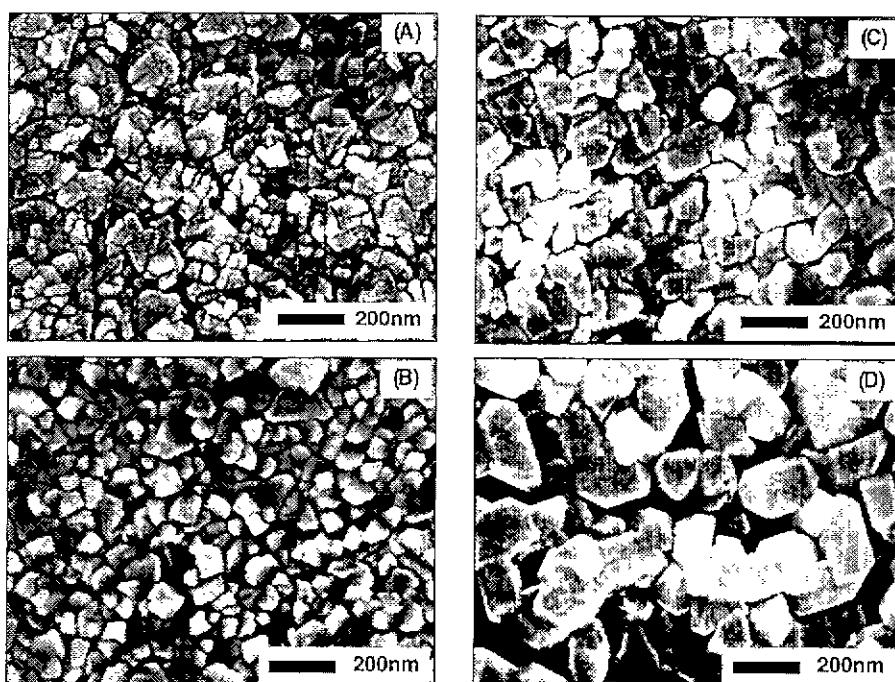


Fig. 8. SEM surface images of RuO₂ thin films deposited on MgO(100) substrate for various deposition temperatures of (A) 250 (B) 300 (C) 350 (D) 400°C.

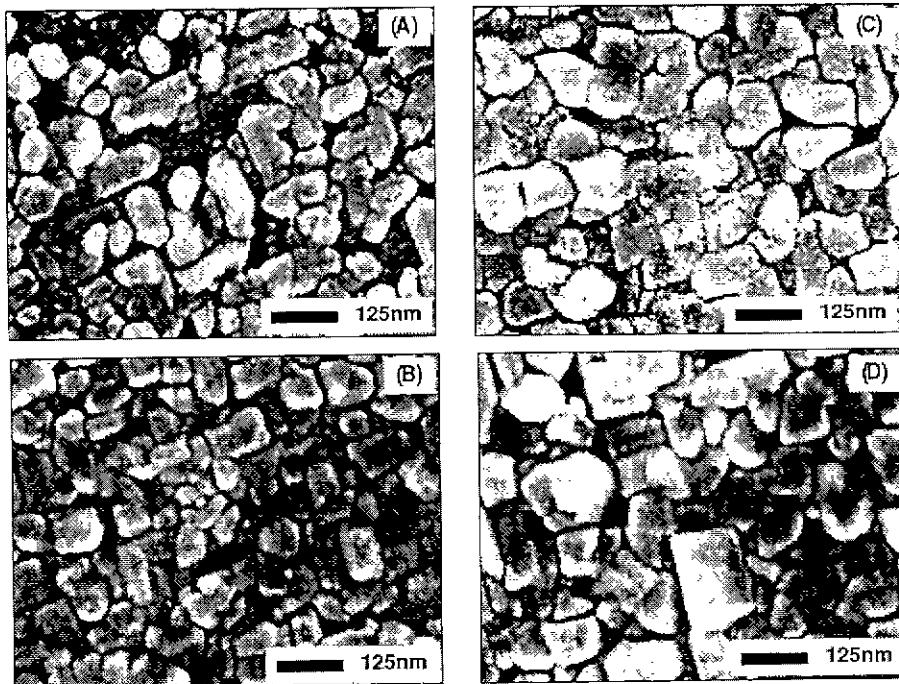


Fig. 9. SEM surface images of RuO₂ thin films deposited on MgO(100) substrate for oxygen flow rates of (A) 50 (B) 100 (C) 150 (D) 200 sccm.

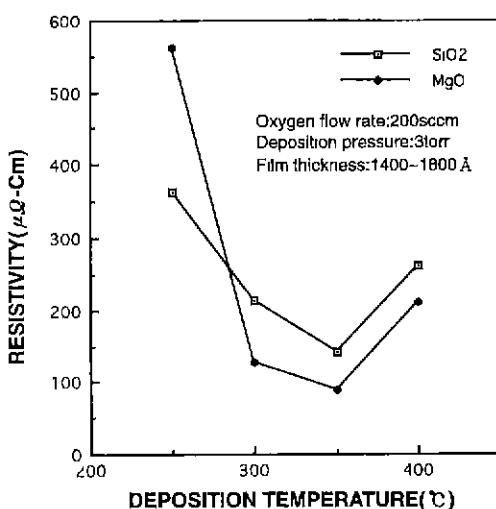


Fig. 10. Resistivity of RuO₂ thin films with various deposition temperatures.

는 매우 거친 표면을 볼 수 있고 O_2 유량이 증가할수록 결정립이 성장하고 박막이 치밀해지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 10은 증착온도 변화에 따른 RuO₂ 박막의 전기적 비저항을 나타내었다. SiO_2/Si 와 $\text{MgO}(100)$ 기판위에 증착시킨 RuO₂ 박막 모두 250°C에서는 매우 높은 값을

보인다. 이는 XRD와 SEM사진에서 보여주었듯이 증착온도가 낮을 경우에 완전한 결정화가 이루어지지 못한데 기인한다. 하지만 증착온도가 증가할 수록 비저항은 감소하여 350°C에서 $\text{SiO}_2/\text{Si}, \text{MgO}(100)$ 기판에 증착된 박막의 비저항은 각각 142 $\mu\Omega\text{-cm}$ 와 90.1 $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 값을 갖는다. 증착온도가 400°C로 증가되면 비저항은 다시 증가하는데 이는 SEM사진에서 보여주듯이 박막의 표면이 거칠어지는데 기인한다. SiO_2/Si 기판위에 증착된 RuO₂ 박막의 비저항보다 $\text{MgO}(100)$ 위에 증착된 박막의 비저항이 더 낮은 값을 보이는데 이는 $\text{MgO}(100)$ 위에 증착된 박막이 (110)의 강한 배향성을 보임으로써 결정성이 크게 향상되고 또한 SiO_2/Si 위에 증착된 경우보다 결정립 경계에 의한 전자들의 전도에 scattering 정도가 줄어들기 때문이다. Fig. 11은 350°C에서 증착된 RuO₂ 박막의 두께변화와 O_2 유량에 따른 전기적 비저항을 나타낸다. O_2 유량에 관계없이 두께가 두꺼워질 수록 전기적 비저항이 감소함을 볼 수 있다. 이는 두께가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하여 RuO₂ 박막의 결정성이 향상됨에 기인한 것으로 여겨진다. 또한 박막의 두께가 얕을 때는 박막 표면의 형상에 의한 영향과 높은 비저항을 갖는 계면의 영향이 크지만 박막의 두께가 증가할수록 RuO₂ 자체의 bulk 특성이 강하게 나타나므로 전기적 비저항이 감소하는 것이다. $\text{SiO}_2(1000\text{\AA})/\text{Si}$ 위에 증착된 박막의 경

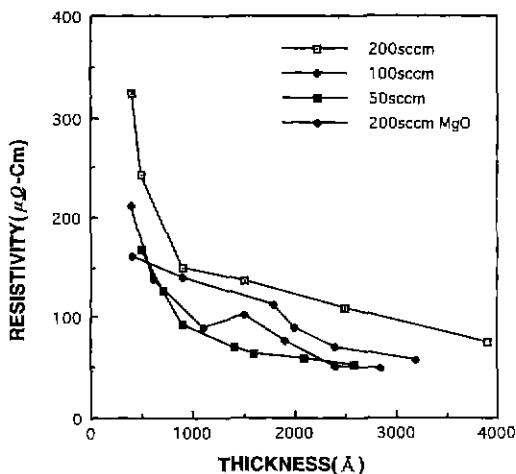


Fig. 11. Resistivity vs. film thickness for various oxygen concentrations.

우, 산소 유량 200 sccm에서 두께가 500 \AA 에서 3900 \AA 으로 증가함에 따라 비저항은 325 $\mu\Omega\text{-cm}$ 에서 74.2 $\mu\Omega\text{-cm}$ 로 감소한다. O₂유량에 따른 전기적 비저항을 보면 같은 두께에서 산소유량이 적을수록 더 낮은 비저항을 갖는 것을 볼 수 있으며 SiO₂/Si 위에 증착된 경우 O₂유량 50 sccm, 두께 2600 \AA 에서 약 52.7 $\mu\Omega\text{-cm}$ 을 보인다. 이를 자세히 고찰하기 위해서 O₂유량에 따른 증착속도를 알아보았다.

Fig. 12는 350°C에서 source와 bubbling온도를 고정하여 source의 공급을 일정하게 유지한 후 O₂유량의 변화에 따른 증착속도를 나타낸 그림이다. O₂유량이 증가할 수록 SiO₂/Si, MgO(100) 기판위에 증착된 박막 모두 증착속도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 본 실험에서 공급한 O₂가 전체 반응속도를 지배하게 되어 O₂유량의 증가는 RuO₂박막의 두께의 증가를 초래한다. 결국, 다른 O₂유량에서 같은 두께의 박막을 얻으려면 증착시간을 변화시켜야 하며 결과적으로 같은 두께의 박막에서 O₂유량이 적은 경우의 증착시에는 많은 경우에 얻은 박막보다 결정립이 성장할 충분한 시간을 제공하게 된다. 이는 O₂유량이 적은 영역의 결정립 크기가 많은 영역에서 보다 더 크게 되며 이러한 현상을 전기적 비저항의 감소와 연관지어 보면 결정립 크기가 증가할 수록 결정립 경계에서 전도에 참여하는 phonons, electrons, defects, 그리고 impurities의 scattering이 감소하여 결국 비저항을 감소시키며, 산소유량이 증가함에 따라 비저항의 증가는 결정립 경계에서의 scattering 효과 뿐만 아니라 산소유량이 증가할 수록 박막내의 산소의 양이 수 at%정도 증가하여 이 과량의 산소가 결정립 경계내에 위치하여 전하의 이동을 감소시키므로 박막의 전기

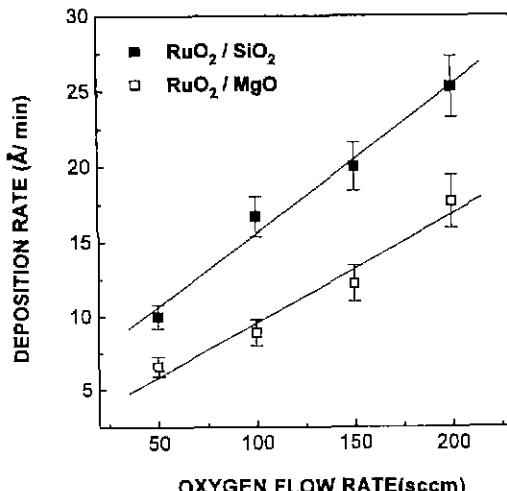


Fig. 12. Deposition rate of RuO₂ thin films on SiO₂/Si, MgO(100) for oxygen flow rates.

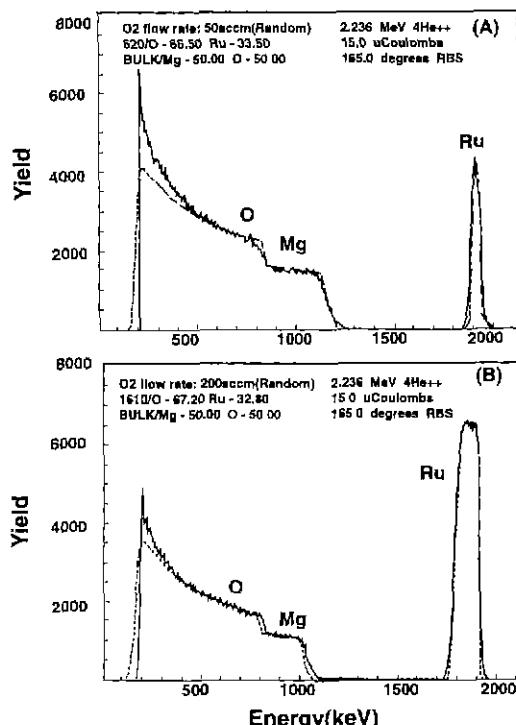


Fig. 13. RBS spectrum of RuO₂ thin films on MgO(100) substrate with oxygen flow rates of (A) 50 (B) 200 sccm.

적 비저항을 증가시키는 원인으로 작용한다는 결과를 보여준 K. Elbuum^[14]등의 논문과도 일치한다.

Fig. 13은 O₂유량 50과 200 sccm인 경우 MgO(100)

위에 증착된 RuO₂박막의 RBS spectrum을 보여준다. 점선은 RuO₂박막의 이론적 모사치이고 실선은 증착된 박막의 측정값이다. 두 경우 모두 Ru와 O의 조성비가 거의 1:2를 보이고 있으며 이는 RBS 허용오차가 4%라는 것을 고려할 때 RuO₂박막을 얻었다고 할 수 있으며 O₂유량이 다른 두 경우에도 RuO₂의 조성비는 거의 변화가 없고 단지 두께 차이만을 보이는 것을 볼 수 있다. 또한 증착된 RuO₂박막은 MgO 충내로의 확산이 거의 일어나지 않은 것을 볼 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 hot-wall MOCVD에 의해 SiO₂/Si와 MgO(100)을 사용하여 증착온도가 비교적 낮은 250°C에서부터 RuO₂박막의 단일상을 얻었다. SiO₂/Si기판에서 증착된 RuO₂박막은 무질서한 배향성을 보였으며 MgO(100) 단결정 위에 증착된 RuO₂박막은 (110)의 강한 배향성을 보였다. 증착온도와 O₂유량이 증가하면서 RuO₂박막의 결정성은 증가되나 박막의 표면은 거칠어졌다. SiO₂/Si와 MgO(100) 단결정위에 증착된 RuO₂박막 모두 증착온도가 증가함에 따라 전기적 비저항은 감소하고 400°C에서는 표면의 거칠기에 의해 비저항이 약간 증가하였다.

RuO₂박막은 두께가 증가함에 따라 비저항이 감소하여 SiO₂/Si 위에 증착된 박막의 경우 O₂유량 200 sccm, 두께 3900 Å에서 74.2 μΩ·cm의 값을 보였고 SiO₂/Si 위에 증착된 박막보다 MgO(100) 위에 증착된 박막의 비저항이 더 낮은 값을 보였다. 또한 O₂유량이 감소함에 따라 RuO₂박막의 전기적 비저항 값은 감소하여 증착온도 350°C, O₂유량 50 sccm, 두께 2600 Å에서 약 52.7 μΩ·cm의 낮은 값을 보였다.

RBS 분석결과 반응가스인 O₂의 양에 의해 조성에는 큰 변화가 없었으며 단지 박막의 두께에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. R.Bruchhaus, D.Pitzer, 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), 2673, (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. Hiroshi Maiwa, Noboru Ichinose, Kiyoshi Okazaki, "Preparation and Properties of Ru and RuO₂ Thin Film Electrodes for Ferroelectric Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5223, (1994).
5. M. L. Green, M. E. Gross, L. E. Papa, K. J. Schnoes, and D. Brasen, "Chemical Vapor Deposition of Ruthenium and Ruhenium Dioxide Films," *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2677 (1985).
6. L. Krusin-Elbaum and M. Wittmer, "Conducting Transition Metal Oxides: Possibilities for RuO₂ in VLSI Metallization," *J. Electrochem. Soc.* **135**(10), 2610, (1988).
7. H. N. Al-shareef, A. I. Kingon, X. Chen and K. R. Bellur, O. Auciello, "Contribution of electrodes and microstructures to the electrical properties of Pb(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ thin film capacitors," *J. Mater. Res.*, **9**(11) 2968 (1994).
8. 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**, 1521 (1994)
9. T. S. Kalkur, Y. C. Lu, "Characteristics of rapidly thermally annealed RuO₂ films on SiO₂," *Thin Solid Films*, **205**, 266. (1991).
10. Keizo Sakiyama, Sigeo Onishi, Kazuya Ishihara, and Kunihiko Orita, "Deposition and Properties of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide Films," *J. Electrochem. Soc.* **140**, 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. W.C. Shin and S.G. Yoon, "Hot-Wall MOCVD에 의한 RuO₂박막의 특성" *J. Kor. Cer. Soc.* **33**, 969 (1996).
13. W.C. Shin and S.G. Yoon "Characterization of RuO₂ Thin Films Prepared by Hot-Wall Metalorganic Chemical Vapor Depositon," *J. Electro chem. Soc.* **144**(3), 1055 (1997)
14. L. Krusin-Elbaum, "Effect of oxygen on the electrical transfort in RuO₃," *Thin Solid Films*, **169**, 17, (1989).