

## SrTiO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> 박막 형성시 플라즈마 가스 주입비의 영향

박치선, 김상훈\*, 이재평\*\*

한서대학교 전자공학과, 서산, 352-820

\*한양대학교 재료공학과, 서울, 133-791

\*\*호남대학교 전자공학과, 광주, 506-090

## The effects of oxygen partial pressure on SrTiO<sub>3</sub> films with RuO<sub>2</sub> bottom electrode

Chi-Sun Park, Sang-Hoon Kim\* and Jae-Pyung Mah\*\*

*Department of Electronic Engineering, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea*

*\*Department of Material Engineering, Hanseo University, Seosan 133-791, Korea*

*\*\*Department of Electronic Engineering, Honam University, KwangJu 506-090, Korea*

요 약 RuO<sub>2</sub>를 하부 전극으로 적용하여 스퍼터링 가스의 주입비(Ar/O<sub>2</sub> ratio) 변화에 따른 SrTiO<sub>3</sub>박막의 물성을 고찰하였다. 플라즈마 가스내 Ar/O<sub>2</sub>비 변화가 결정성, 표면 morphology 등의 SrTiO<sub>3</sub> 박막의 미세구조에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 플라즈마 가스내의 산소량이 증가함에 따라 박막의 표면 morphology 및 상형성의 향상을 통하여 SrTiO<sub>3</sub> 박막의 전기적 특성을 개선할 수 있음을 관찰하였다. 산소의 양이 증가할수록 ST 박막의 누설전류는  $2.0 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Ar/O<sub>2</sub>=10/0)에서  $3.8 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> (Ar/O<sub>2</sub>=5/5)로 감소하였고, 유전 상수값은 70 (Ar/O<sub>2</sub>=10/0)에서 190 (Ar/O<sub>2</sub>=5/5)으로 증가하였다.

Abstract SrTiO<sub>3</sub>[ST] thin films were fabricated on RuO<sub>2</sub> bottom electrodes by RF magnetron sputtering with various Ar/O<sub>2</sub> ratio in sputtering gas. As the content of oxygen increases, the leakage current of ST films measured at 10<sup>5</sup> V/cm decreases from  $2.0 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Ar/O<sub>2</sub>=10/0) to  $3.8 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> (Ar/O<sub>2</sub>=5/5), and the dielectric constant of ST films increases from 70 (Ar/O<sub>2</sub>=10/0) to 190 (Ar/O<sub>2</sub>=5/5). The improvement of electrical properties of ST

films is mainly due to the structural modification of ST films such as better crystallinity, smooth surface morphology with the increase of oxygen content in the sputtering gas.

## 1. 서 론

(Pb,Zr)TiO<sub>3</sub>[ PZT ], (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>[ BST ], SrTiO<sub>3</sub>[ ST ] 등의 고유전 박막 재료들이 dynamic random access memory(DRAM)소자의 capacitor 물질로 적용하기 위하여 전세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다[ 1- 4 ]. 이 중, ST는 상온에서 상유전성을 나타내며, PZT 등의 강유전 박막이 갖는 fatigue, aging 등의 문제점으로부터 자유롭고, 조성 조절이 용이하여 DRAM용으로 적합하다고 여겨진다. 또한 누설전류가 PZT, BST에 비해 상대적으로 우수한 특성을 가진다. 그러나, 현재 DRAM에서 사용되고 있는 SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>보다 누설전류 특성이 열악하기 때문에 이러한 누설전류의 개선이 무엇보다 중요하다고 판단된다.

본 연구에서는 RuO<sub>2</sub>를 하부 전극으로 사용하여 DRAM capacitor를 구현하고자 하였다 [ 5,6 ]. RuO<sub>2</sub> 산화물 전극의 경우 기존의 Pt 전극에 비해 sub-micron 단위의 patterning이 용이하고, 고온에서 뛰어난 열적 안정성을 가지고 있다. RuO<sub>2</sub>는 Si device에서 비교적 낮은 비저항과 박막 내로 산소가 확산되는 것

을 막아주는 diffusion barrier 특성을 나타내기 때문에 gate electrode, interconnect, contact 재료 등으로 주목을 받고 있다. 또한, Pt 하부 전극의 문제점인 고온 후속 공정에서의 hillock 형성 등의 단점을 해결할 수 있다. 이러한 산화물 전극 재료에는 RuO<sub>2</sub>, ITO, (La, Sr)CoO<sub>3</sub>, YBCO, SrRuO<sub>3</sub> 등이 있으며, 최근에는 PZT 등의 강유전체 물질의 하부전극 재료로서 RuO<sub>2</sub>가 각광받고 있다[ 5- 8 ]. 그러나, RuO<sub>2</sub>를 하부전극물질로 적용한 ST 박막의 특성에 관한 연구는 미흡한 현실이다. 본 연구에서는 RuO<sub>2</sub> 하부 전극상에 ST박막을 증착하여 DRAM용 Capacitor를 구현하고자 하였으며, sputtering gas내의 Ar/O<sub>2</sub> ratio에 따른 박막의 특성 변화를 살펴 보았다.

## 2. 실험 방법

P-type Si(100)위에, RuO<sub>2</sub> 분말 타겟을 사용하여, RF magnetron sputtering 방법으로 110 nm 두께의 RuO<sub>2</sub> 박막을 증착하였다. 이때의 플라즈마 가스내 Ar/O<sub>2</sub>비는 이전의 실

Table 1

Deposition conditions of SrTiO<sub>3</sub> thin films on RuO<sub>2</sub> electrode

	RuO <sub>2</sub>	SrTiO <sub>3</sub>
Substrate temperature	300°C	550°C
Deposition pressure	10 mtorr	10 mtorr
RF power	45 W	130 W
Thickness	1100 Å	2500 Å
Gas ratio	Ar/O <sub>2</sub> = 9/1	Ar/O <sub>2</sub> = 10/0, 9/1, 5/5
Target size	2 inch	3 inch

험[9]에서 확인된 가장 평활한 표면 morphology를 나타내었던 9/1의 조건을 택하였다. ST박막의 증착을 위하여 순도 99.9%의  $\text{SrTiO}_3$  분말을 사용하여 스퍼터링 타겟을 제작하였으며, 이때 스퍼터링 yield 차이에 기인한, ST박막내 Sr의 부족분을 보상하기 위하여 순도 99.5%의 SrO 분말을 0.05 mol%를 첨가하여 타겟내 Sr/Ti의 비를 1.05로 유지하였다. ST 박막의 증착 역시 RF magnetron sputtering 방법을 이용하였으며 증착시간을 조절하여 ST 박막의 두께를 2000 Å로 유지하였다. In-situ process를 통한 ST 박막의 증착 온도는 550°C이었으며,  $\text{RuO}_2$ 와 ST 박막의 증착조건을 Table 1에 요약하였다. BST/ $\text{RuO}_2$  박막의 전기적 특성을 고찰하기 위하여 Al 상부전극을 thermal evaporation 법을 사용하여 증착하므로써 Al/ST/ $\text{RuO}_2$  MIM(Metal-Insulator-Metal) capacitor 구조를 형성하였다. Capacitor 면적을 정의하기 위해 반경 100과 200  $\mu\text{m}$ 로 patterned된 stainless steel mask를 이용하여 원형의 Al 상부 전극을 형성시켰다. Rigaku RAD-C system (40 kV, 40 mA, Cu K $\alpha$  radiation)을 이용한 X-ray diffraction 방법으로 박막의 상형성 정도를 고찰하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 이용하여 ST 박막의 표면 morphology를 확인하였다. 또한, HP4145B Semiconductor Parameter Analyzer를 이용하여 박막의 누설전류 특성을 고찰하였고, HP 4280A 1 MHz C meter/CV Plotter를 사용하여 유전 특성을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

ST박막의  $\text{Ar}/\text{O}_2$ 비의 변화에 따른 XRD분석을 Fig. 1에 나타내었다.  $\text{Ar}/\text{O}_2=5/5$ 의 조

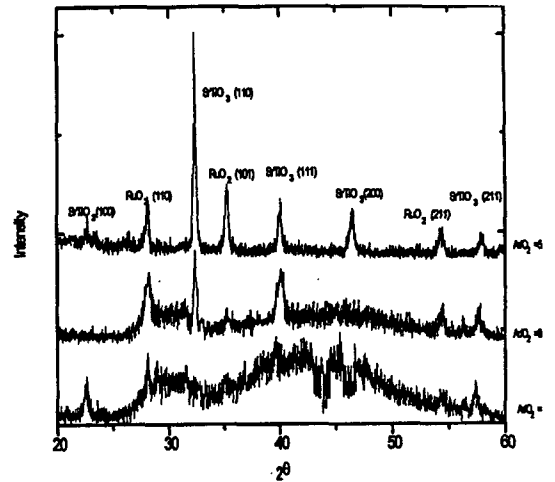


Fig. 1. XRD pattern of ST thin films on  $\text{RuO}_2$  with various  $\text{Ar}/\text{O}_2$  ratios.

건으로 증착된 ST박막의 (110)의 intensity가  $\text{Ar}/\text{O}_2=10/0$ , 9/1인 박막에 비해 상대적으로 크고, XRD pattern상의 background peak의 broadening이 감소하였는데 이를 통해 보다 안정적인 ST상(phase)이 형성되었음을 확인할 수 있다. 박막의 증착시, 아르곤 이온과 산소 이온의 sputtering yield 차이에 기인하여 플라즈마 가스내 아르곤의 분압이 증가함에 따라 ST 박막의 증착 속도는 증가하게 된다. 따라서,  $\text{Ar}/\text{O}_2=10/0$ 의 경우에는 ST 박막 형성 초기에 기판상에 증착된 ST clusters의 안정적 핵생성 site로의 이동이, 뒤 이어 증착되는 clusters에 의해 방해 받기 때문에,  $\text{Ar}/\text{O}_2=5/5$ 인 ST 박막에 비하여 불안정한 ST상을 형성함으로써 background peak의 broadening이 발생하는 것으로 판단된다.

$\text{Ar}/\text{O}_2$  비에 따른 ST 박막의 미세구조의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 스퍼터링 가스 내 산소의 분압에 관계없이, 증착된 ST 박막은 주상정의 구조를 나타내는 것을 확인하였는데, 이는 ST 박막의 형성시 하부기판, 즉  $\text{RuO}_2$  하부전극의 표면이 핵생성 site로 작용

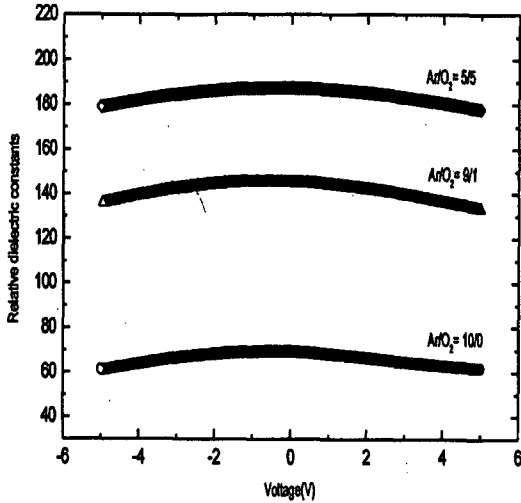
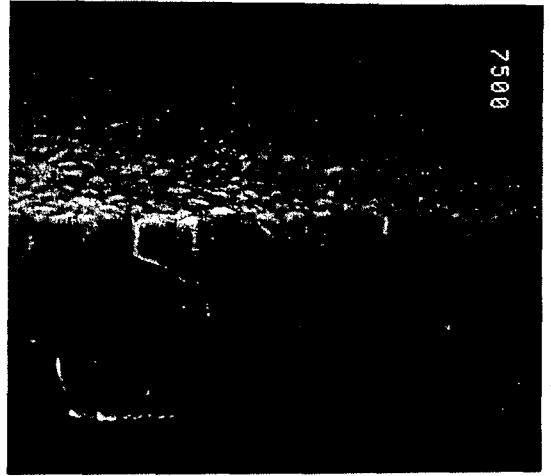


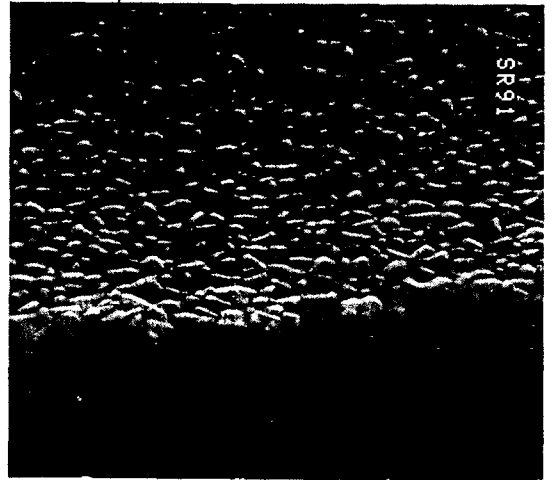
Fig. 2. Plot of relative dielectric constant vs. voltage with various Ar/O<sub>2</sub> ratios.

함으로써 as-grown ST 박막의 구조가 RuO<sub>2</sub>의 구조와 동일한 형태를 가지게 되어 나타나는 결과이다. 한편, Ar/O<sub>2</sub>비가 10/0에서 5/5로 증가함에 따라 ST 박막의 결정성이 향상되었음을 확인할 수 있다. 이 또한, ST 박막의 형성에 필요로 하는 가스비가 Ar/O<sub>2</sub>=5/5일 때, Ar/O<sub>2</sub>=10/0인 경우에 비하여 보다 원활히 산소가 공급 되어짐으로써 결정성이 향상된 ST 박막을 얻게된 것으로 생각된다.

AFM(Atomic Force Microscopy) 분석을 통하여 RuO<sub>2</sub> 하부전극 상에 증착된 ST 박막의 표면 거칠기의 정도를 정량화 하였으며, 분석결과가 Fig. 3에 나타나있다. 표면 거칠기 분석을 통한 박막의 균일성의 고찰은, 실제 소자로의 적용시 박막의 신뢰도를 결정하는 중요한 척도로 작용할 수 있다. 스퍼터링 가스내 산소분압이 감소함에 따라 root-mean-square roughness는 23 Å에서 69 Å으로, peak-to-valley roughness는 97 Å에서 330 Å으로, mean height는 37.4 Å



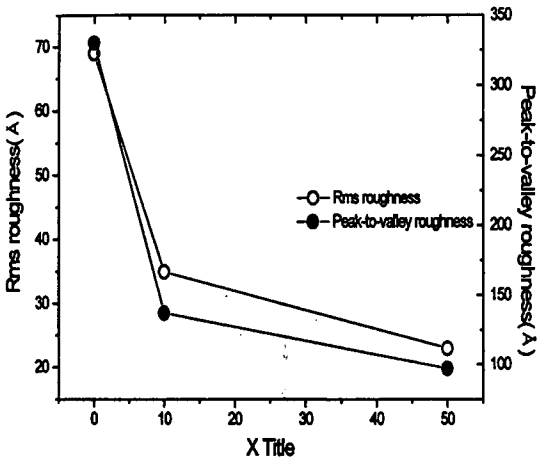
(a)



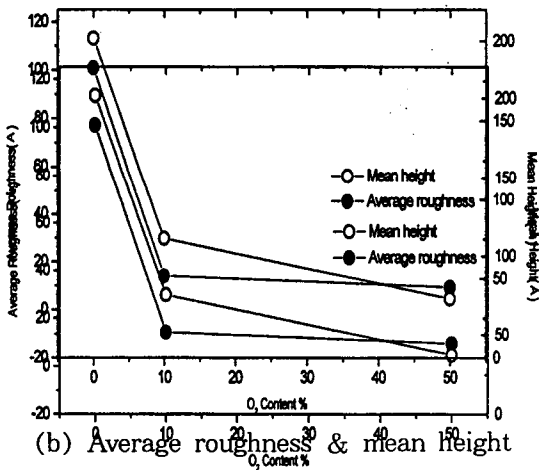
(b)

Fig. 3. The surface morphologies of ST thin films on RuO<sub>2</sub> (a) Ar/O<sub>2</sub>=10/0, (b) Ar/O<sub>2</sub>=5/5.

에서 202 Å으로, average roughness는 9.44 Å에서 101 Å으로 증가하는 등, 측정된 모든 거칠기 값들이 급격히 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 ABO<sub>3</sub> type의 perovskite 격자내 산소이온의 위치와 연관지어 생각할



(a) Rms & peak-to-valley roughness



(b) Average roughness & mean height

Fig. 4. AFM analysis of SrTiO<sub>3</sub> thin films with various Ar/O<sub>2</sub> ratios.

수 있다. 즉, Ar/O<sub>2</sub>=10/0인 경우, 안정된 단위 격자를 구성하는 데 필요한 산소의 양을 충족시키지 못하므로서 ST박막이 성장함에 따라 격자내에 stress를 유발시킬 수 있으며, 결국 이렇게 증착된 ST 박막은 치밀하지 못한, 불균일하고 거친 표면 morphology를 갖게 된다. 이러한 표면 거칠기의 증가는 누설전류특성 평가시, 동일 인가전압 하에서 거친 표면의 끝 부위에 전계를 집중

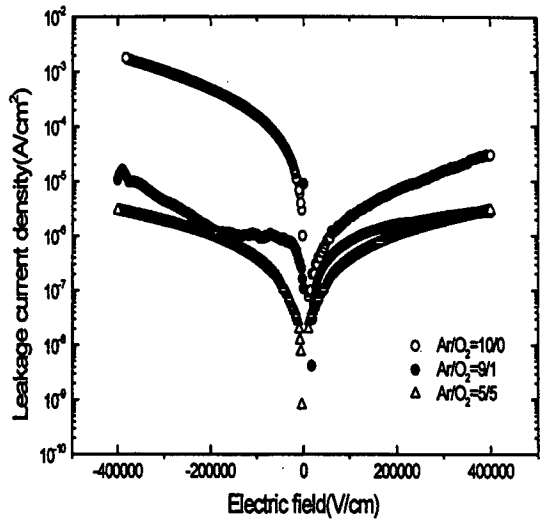


Fig. 5. Leakage current density vs. electric field of ST thin films with various Ar/O<sub>2</sub> ratios.

시킴으로서 누설전류의 갑작스런 증가와 함께 소자의 failure를 유발할 수 있다.

Fig. 4는 ST/RuO<sub>2</sub> 박막의 인가전압 변화에 따른 유전 상수값( $\epsilon_r$ )의 변화를 나타낸다.  $\epsilon_r$  이 voltage에 따라 hysteresis 특성을 나타내지 않음을 관찰할 수 있는데, 이는 증착된 ST박막이 상유전성을 나타냄을 의미한다. Ar/O<sub>2</sub>=5/5의 조건으로 형성된 ST 박막은  $\epsilon_r=190$  으로서 Ar/O<sub>2</sub>=10/0의  $\epsilon_r=70$ 에 비하여 매우 우수한 유전특성을 나타내었는데, 이는 앞절에서 언급되었던 미세 구조상의 특성향상, 즉 안정된 상형성(Fig. 1)과 결정성의 향상(Fig. 2)이 중요한 역할을 한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 스퍼터링 가스내 Ar/O<sub>2</sub>비 변화에 따른 ST 박막의 누설 전류 특성을 나타내었다. Ar/O<sub>2</sub>=5/5인 ST박막이 측정 전계 범위에서 가장 낮은 누설 전류 값을 유지하고 있음을 확인하였으며, Ar/O<sub>2</sub>비가 증가함에 따라 누설전류가 전반적으로 증가하는 것

을 관찰하였다. 또한 0.1 MV/cm의 전계에 서 측정된 누설전류는  $2.0 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Ar/O<sub>2</sub>=10/0)와  $3.8 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> (Ar/O<sub>2</sub>=5/5)을 나타내었다. 이러한 누설전류 특성의 향상은, 스퍼터링 가스내 산소분압의 증가에 따라, 평활한 표면 morphology를 통한 ST 박막의 균일성 향상, 결정성의 증가, ST박막 내 누설전류의 carrier를 유발시키는 산소공공의 억제 등에 기인하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

플라즈마 가스 내의 산소 주입 비 증가는, 동일한 시간 내에 낮은 증착 속도로 인하여, 증착 원자의 충분한 확산 시간이 보장되어 안정한 자리로 이동할 수 있음으로써 고밀도의 박막이 형성되고, ST 박막의 형성시 요구되는 산소의 공급을 촉진시킴으로써, 상형성 및 결정성의 개선을 관찰하였다. 또한 Ar/O<sub>2</sub>의 비가 증가함에 따라 보다 평활한 표면 morphology를 갖는 ST 박막이 형성됨을 확인하였다. 이러한 ST 박막의 미세구조적 특성 향상에 기인하여, 박막의 유전상수는 70 (Ar/O<sub>2</sub>=10/0)에서 190 (Ar/O<sub>2</sub>=5/5)으로 증가하였고, 누설전류는  $2.0 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>(Ar/O<sub>2</sub>=10/0)에서  $3.8 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>(Ar/O<sub>2</sub>=5/5)로 감소하여 Al/ST/RuO<sub>2</sub> capacitor의 전기적 특성의 괄목할 만한 향상을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 한국 과학 재단의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다(Project # : 95-0300-12-01-3).

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama and I. Ueda, J. Appl. Phys. 60 (1986) 361.
- [ 2 ] M. Adachi, T. Matsuzaki, T. Yamada, T. Shiosaki and A. Kawabata, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 559.
- [ 3 ] R. Takayama and Y. Tomita, J. Appl. Phys. 65 (1989) 1661.
- [ 4 ] M. Ishida, H. Mstsunami and T. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 31 (1987) 433.
- [ 5 ] W.D. Ryden and A.W. Lawson, Phys. Rev. B1(1970) 1494.
- [ 6 ] R.G. Vadimsky, R. Pfrankenthal and D.E Thomson, J. Electrochem. Soc. 132(1985) 2077.
- [ 7 ] M. Wittmer, J. Vac. Sci. Technol. A2 (1984) 273.
- [ 8 ] L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer and D. S. Yee, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1879.
- [ 9 ] D.K. Choi, J.Y. Choi, J.H. Won and S. H. Paek, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 433 (1996) 45.