

## RuO<sub>2</sub> 하부전극상에 증착된(Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 박막의 특성

백수현, 박치선\*, 마재평\*\*

한양대학교 재료공학과, 서울, 133-791

\*한서대학교 전자공학과, 서산, 352-820

\*\*호남대학교 전자공학과, 광주, 506-090

## The characteristics of (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films deposited on RuO<sub>2</sub> bottom electrodes

Su-Hyon Paek, Chi-Sun Park\* and Jae-Pyong Mah\*\*

*Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

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

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

**요 약** RuO<sub>2</sub>를 하부전극으로 적용한(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>[BST] 박막의 Sputtering 가스 내 O<sub>2</sub>/Ar 비에 따른 특성을 고찰하였다. O<sub>2</sub>/Ar 비가 1/9에서 5/5로 증가함에 따라, BST 박막의 유전상수는 135에서 190로 증가한 반면, 누설전류 특성은 1.9×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>에서 1.7×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>로 저하되었다. O<sub>2</sub>/Ar 비 증가에 따른 BST 박막의 결정성의 향상에도 불구하고, BST 박막의 표면거칠기의 증가와 BST/RuO<sub>2</sub> 계면에서의 산소결핍 지역의 확장 등이 BST 박막의 누설전류 특성의 저하를 초래하였다.

**Abstract** The characteristics of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> [BST] thin films with the variation of O<sub>2</sub>/Ar ratio in sputtering gas deposited on RuO<sub>2</sub> bottom electrode were investigated. Dielectric constant of BST film increases from 135 to 190 with increasing oxygen partial pressure from 10 to 50, which is mainly due to the improved crystallinity of BST film. The instability of RuO<sub>2</sub> surface in BST/RuO<sub>2</sub> interface and the increase in the surface roughness of BST thin films with higher O<sub>2</sub>/Ar ratio appeared to play an important roles on the degradation of the leakage current characteristics of Al/BST/RuO<sub>2</sub> capacitor with various O<sub>2</sub>/Ar ratio in sputtering gas. As a consequence, the leakage current of BST thin film showed the lowest value of 1.9×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> at O<sub>2</sub>/Ar=1/9.

### 1. 서 론

미래의 초고집적 dynamic random access memory (DRAM)의 capacitor 물질로의 적용을 위하여 고유전 상수를 갖는 강유전 물질, 예를 들어 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> [PZT], (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> [BST], SrTiO<sub>3</sub> [ST] 등에 대한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행중이다[1-3]. 특히, BST는 높은 유전상수와 비교적 낮은 누설전류 특성을 갖는 물질로서 이러한 물질 중 가장 각광을 받고 있다. BST는 조성 조절이 용이하며, Ba/Sr의 비를 조절함으로써 소자의 작동온도 범위에서 상유전성을 유지하여, domain switching에 기인하는, fatigue나 aging의 문제들로부터 자유로운 장점 등을 나타내어 기존의 SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>(ON) 구조나 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 물질을 대체할 것으로 기대된다[4, 5]. Perovskite 구조의 강유전 박막을 형성시키기 위해 필

수적인 고온, 산소 분위기의 조건 때문에 noble metals (예: Pt, Pd 등)이 하부전극재료로서 주로 사용되어 왔다. 그러나 이러한 noble metals은 고집적 소자로의 적용을 위한 미세 patterning의 어려움, 열악한 확산방지 특성, 고온 후속공정시 hillock의 형성 등의 문제점들이 지적되고 있다. 반면 RuO<sub>2</sub> 하부전극은 위에 예시한 noble metal의 문제점을 극복할 수 있는 대표적인 rutile-type conductive metal oxide이며 비교적 낮은 비저항과 산소에 대한 우수한 확산방지능 특성 등을 가진다[6, 7]. 또한, Pan과 Desu 등은 O<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub> 등의 기체 혼합물을 이용하여 reactive ion etching을 통해 patterning을 실현한 것을 보고한 바 있다[8]. 그러나, 이러한 연구 등에도 불구하고 실제 소자로의 적용에 필요한 RuO<sub>2</sub>를 고유전율의 BST 박막의 하부전극으로 이용하여 그에 따른 특성을 고찰한 연구는 매우 미비한 상태이다.

본 연구에서는 RuO<sub>2</sub>를 하부전극으로 적용하여, RF sputtering 방법으로 증착된 BST 박막의 sputtering 가스 내 O<sub>2</sub>/Ar 비 변화에 따른 전기적, 미세 구조적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

RF magnetron sputtering 방법으로 형성된 RuO<sub>2</sub> 하부기판위에 BST 박막을 550°C에서 형성시켰다. 이 때, sputtering 가스 내 O<sub>2</sub>/Ar의 비를 각각 1/9, 3/7, 5/5로 변화시켰다. BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaO, SrO 분말을 건식 혼합한 후, (Ba + Sr)/Ti = 1.025의 분말 target을 제조하여 사용하였다. RuO<sub>2</sub> 및 BST 박막의 증착 조건을 Table 1에 요약하였다.

박막의 상형성 및 결정화 정도를 XRD 분석을 통해 고찰하였으며, Auger Electron Spectroscopy(AES)를 이용하여 박막 내 성분과 분포, 계면반응 정도를 확인하였다. 또한 주사전자 현미경 분석을 통해 BST 박막의 미세구조 및 표면 morphology를 관찰하였다. Al을 상부 전극으로 증착시켜, Al/BST/RuO<sub>2</sub> capacitor를 형성한 후, HP4145B Semiconductor Parameter Analyzer를 이용하여 누설전류 특성을, HP4280A 1 MHz C meter/CV Plotter를 이용하여 유전특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 sputtering 가스 내 O<sub>2</sub>/Ar 비 변화에 따른 BST 박막의 표면 morphology를 나타낸다. O<sub>2</sub>/Ar 비가 1/9에서 5/5로 증가함에 따라 BST 박막의 평균 입도가 성장하는 것을 관찰하였다. BST 박막의 형성시 발생하는 산소의 부족분을 sputtering 가스 내 산소의 함량이 증가함에 따라 적절한 보상을 함으로써, 보다 안정된 BST 박막이 형성되고, 그에 따라 BST의 평균 입도가 성장하는 것으로 판단된다. 또한 BST 박막의 표면 morphology가 O<sub>2</sub>/Ar 비가 증가함에 따라 더욱 거칠어

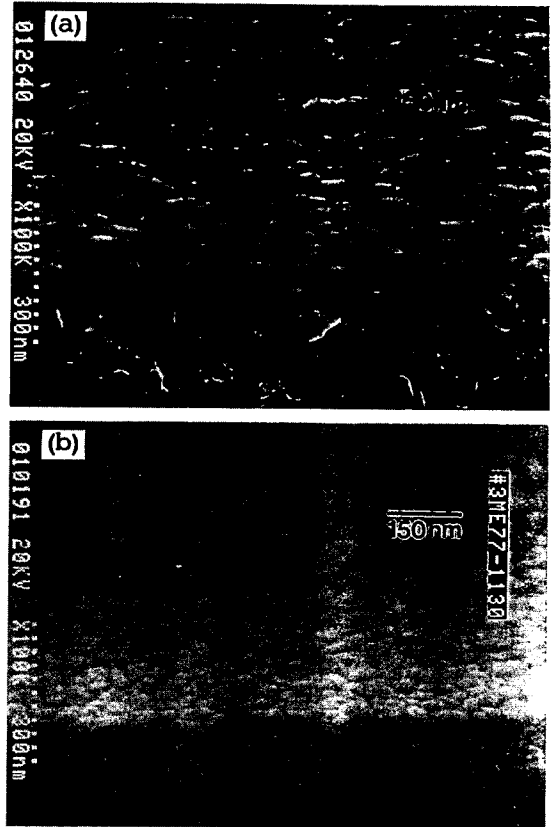


Fig. 1. SEM images of BST films with various O<sub>2</sub>/Ar ratio in sputtering gas (a) O<sub>2</sub>/Ar=1/9, (b) O<sub>2</sub>/Ar=5/5.

지고 있음을 관찰하였으며, 이를 Atomic Force Microscopy(AFM)을 통해 확인하였다(Fig. 2). 3-차원 image를 나타내지는 않았으나, sputtering 가스 내 산소의 함량이 증가함에 따라 root-mean-square roughness와 peak-to-valley roughness 등의 전반적인 거칠기가 증가하고 있음을 알 수 있다.

Table 1  
Deposition conditions of RuO<sub>2</sub> and (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films

	RuO <sub>2</sub>	(Ba,Sr)TiO <sub>3</sub>
Substrate temperature	300°C	550°C
Gas ratio(O <sub>2</sub> /Ar)	1/9	1/9, 3/7, 5/5
Deposition pressure	10 mtorr	10 mtorr
Target size	2 inch	3 inch
RF power	45 W	130 W

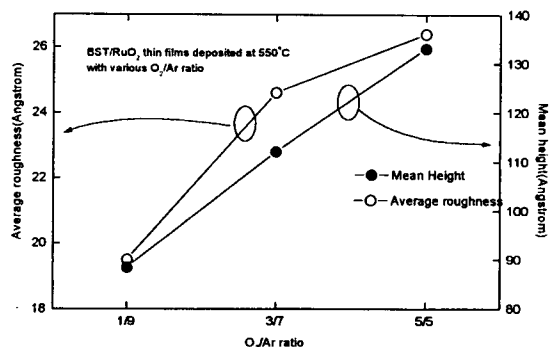


Fig. 2. Roughness variation of BST film with various O<sub>2</sub>/Ar ratio in sputtering gas.

산화물은 금속에 비해 높은 표면에너지를 가지기 때문에, 산화물의 표면은 낮은 표면에너지를 갖는 작은 facets으로 구성되기 쉬우며, 이전의 연구에서 RuO<sub>2</sub> 박막의 표면 거칠기 변화를 고찰한 바 있다[9]. 게다가, as-grown 박막의 표면 morphology는 하부기판의 morphology의 영향을 반영하는 것으로 알려져 있다[10]. RuO<sub>2</sub> 하부기판상에 BST 박막을 증착시, sputtering 가스 내 O<sub>2</sub>/Ar 비가 감소할수록, 산소와 아르곤의 sputtering yield차에 기인하여, BST 박막의 증착속도가 증가하게 된다. 이러한 증착속도의 증가는, BST의 상형성 초기에 BST clusters의 표면 이동을 제한함으로써 보다 안정한 BST 핵생성 sites로의 이동을 방해하고, 결국 형성된 BST 박막의 morphology가 RuO<sub>2</sub> 박막의 morphology 영향을 덜 받는 경향을 나타내는 것으로 판단된다. 따라서, O<sub>2</sub>/Ar=1/9인 경우의 BST 박막이 O<sub>2</sub>/Ar=5/5일 때보다 평균입도의 크기가 작고 표면이 평활해지게 된다.

BST/RuO<sub>2</sub> 박막의 AES depth profile 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>와 RuO<sub>2</sub> 박막 내 각각의 원소들은 박막 전체에 걸쳐 균일하게 분포하고 있으며, BST/RuO<sub>2</sub> 계면에서 각 성분의 심박한 intermixing은 관찰되지 않았다. 그러나, sputtering 가스내 O<sub>2</sub>/Ar 비에 관계없이 BST/RuO<sub>2</sub> 계면에서 산소의 부족분이 관찰

되었으며, 또한 O<sub>2</sub>/Ar 비가 증가함에 따라 이러한 산소 부족 지역이 확대되고 있음이 관찰되었는데, 이러한 결과들은 montage display of AES depth profile을 통해 재확인되었다(그림 생략). D. P. Vijay 등[11]은, 다른 형태의 Ru 산화물들(예: RuO<sub>3</sub>, RuO<sub>4</sub>)은 불안정하며 휘발성이 강한 것으로 보고한 바 있다. BST 박막 증착시, RuO<sub>2</sub> 하부기판은 고온(550°C), 산소분위기에 노출되기 때문에 휘발성이 강한 RuO<sub>3</sub>, RuO<sub>4</sub>상을 형성함으로써, RuO<sub>2</sub> 표면에 산소의 부족지역을 유발하는 것으로 판단된다. 위의 과정을 통해 형성된 산소결핍 지역은 RuO<sub>2</sub> 표면에 RuO<sub>2</sub>를 형성하지 못한 금속 Ru이 존재할 수 있음을 의미한다. BST/RuO<sub>2</sub> 계면에 존재하는 Ru의 불안정한 결합은 전체 BST/RuO<sub>2</sub> 박막의 전기적 성질에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Al/BST/RuO<sub>2</sub> capacitor의 전기적 성질을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)를 통해 알 수 있듯이, sputtering 가스내 산소의 함량이 증가함에 따라 BST 박막의 유전상수가 증가하였으며, O<sub>2</sub>/Ar=1/9일 때 135에서 O<sub>2</sub>/Ar=5/5일 때 190를 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 것처럼

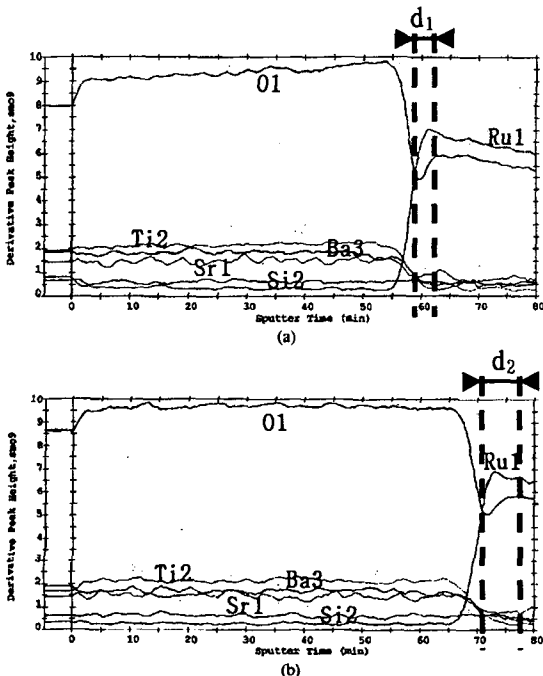


Fig. 3. AES depth profile of BST/RuO<sub>2</sub> films with various O<sub>2</sub>/Ar ratio (a) O<sub>2</sub>/Ar=1/9, (b) O<sub>2</sub>/Ar=5/5.

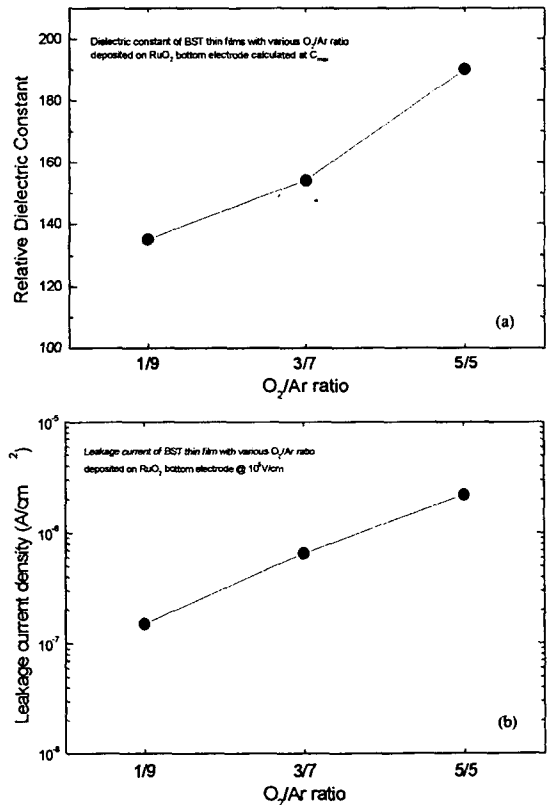


Fig. 4. Electrical properties of BST/RuO<sub>2</sub> films with various O<sub>2</sub>/Ar ratio. (a) dielectric constant, (b) leakage current.

럼, O<sub>2</sub>/Ar 비가 증가함에 따라 BST 박막의 평균 입도가 증가하고, 보다 안정된 BST상을 이루게 된다. BST 박막의 평균입도가 증가함에 따라, 미세구조상의 결합으로 작용할 수 있는 결정립계의 비율이 감소하여 BST 박막의 결정성이 향상됨으로써 박막의 유전특성을 향상시키게 된다.

Fig. 4(b)는 sputtering gas내 O<sub>2</sub>/Ar 비의 변화에 따른 Al/BST/RuO<sub>2</sub> capacitor의 누설전류 특성을 보여준다. Sputtering 가스 내 산소함량의 증가에 따라, BST 박막의 평균입도 증가에 따른 결정립계의 감소와 결정성 향상에도 불구하고, 10<sup>5</sup> V/cm의 전계에서 측정된 누설전류가 오히려 증가하고 있음을 알 수 있다. O<sub>2</sub>/Ar 비가 1/9, 5/5 일 때, 각각 1.9×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>과 1.7×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>의 누설전류값을 나타내었다. 이러한 누설전류 특성의 저하는 다음의 2가지 원인에 주로 기인하는 것으로 판단된다.

1) Sputtering 가스 내 O<sub>2</sub>/Ar 비 증가에 따른 BST 박막의 표면 거칠기의 증가이다(Fig. 1과 Fig. 2). 이는 산소의 함량이 증가할수록 BST 박막의 표면 morphology가 하부 RuO<sub>2</sub> 기판의 morphology의 영향을 심각하게 받게되어 더욱 facets한 BST 박막이 형성됨을 의미한다. BST 박막의 표면거칠기 증가는 누설전류 측정시, facets한 BST 결정립의 끝부위에 전계를 집중시킴으로써 전체 Al/BST/RuO<sub>2</sub> capacitor의 누설전류의 증가를 유발할 수 있다.

2) AES depth profile을 통해, BST/RuO<sub>2</sub> 계면에 산소부족 영역이 존재함과 sputtering 가스 내 산소의 함량이 증가함에 따라 이러한 영역이 확장되었음을 관찰하였다(Fig. 3). 이는 BST 박막 증착 초기시 RuO<sub>2</sub> 기판이 고온, 산소분위기에 노출되어 휘발성이 강한 RuO<sub>3</sub>, RuO<sub>4</sub> 등을 형성함으로써 RuO<sub>2</sub> 박막의 decomposition을 유발하는 것으로 판단된다. 따라서 RuO<sub>2</sub> 전극 표면에 금속 Ru과 RuO<sub>2</sub>가 공존하게 된다. 금속 Ru의 work function은 4.7 eV로 RuO<sub>2</sub>(4.9 eV) 보다 더 작은 값을 가지기 때문에, BST/RuO<sub>2</sub>의 contact시 형성되는 Schottky barrier의 높이가 감소하게 되며, 또한 산소와 결합하지 못한채 존재하는 Ru의 dangling bond에 의해 BST/RuO<sub>2</sub> 계면에 잉여의 trap level을 야기시킴으로써 전체 Al/BST/RuO<sub>2</sub> capacitor의 누설전류특성의 저하를 초래하게 된다.

#### 4. 결 론

Sputtering 가스 내 O<sub>2</sub>/Ar 비를 변화시키면서(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막을 RF magnetron sputtering 방법으로 RuO<sub>2</sub>

하부전극상에 증착시킨 후 전기적, 미세 구조적 특성을 고찰하였다. BST 박막의 표면 morphology는 하부기판의 morphology 영향을 상당히 반영하여 작은 결정립의 facet 형태로 성장하였다. 산소의 분압이 증가함에 따라, BST 박막의 결정입도 증가와 결정성 향상에 기인하여, 유전상수가 135(O<sub>2</sub>/Ar = 1/9)에서 190(O<sub>2</sub>/Ar = 5/5)로 급격히 증가하였다. 반면, O<sub>2</sub>/Ar 비가 증가함에 따라 BST 박막의 표면 거칠기가 증가하고, BST/RuO<sub>2</sub> 계면에서 산소부족 영역이 확장되는 것을 관찰하였는데, 이로 인한 BST 결정립 끝으로의 전계집중, Ru의 불완전 결합에 기인한 Schottky barrier height의 감소와 BST/RuO<sub>2</sub> 계면에서의 잉여 trap등의 유발로 인하여, 10<sup>5</sup> V/cm에서 측정된 BST 박막의 누설전류는 산소분압이 10% 일 때, 1.9×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>의 최소값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단의 특정 연구 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] L.A. Bursil, Ian M. Reaney, D.P. Vijay and S.B. Desu, J. Appl. Phys. 75(3) (1994) 1521.
- [ 2 ] Soon-Gil Yoon, Jai-Chan Lee and A. Safari, J. Appl. Phys. 76(5) (1994) 2999.
- [ 3 ] K. Abe and S. Komatsu, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2985.
- [ 4 ] Kazuhide Abe and Shuichi Komatsu, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5297.
- [ 5 ] T. Kawahara, M. Yamamuka, T. Makita, J. Naka, A. Yuuki, N. Mikami and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5129.
- [ 6 ] M. Wittmer, J. Vac. Sci. Technol. A2 (1984) 273.
- [ 7 ] L. Kursin-Elbaum and M. Wittmer J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2610.
- [ 8 ] Wei Pan and Seshu B. Desu, J. Vac. Sci. Technol. B 12(6) (1994) 3208.
- [ 9 ] D.K. Choi, J.Y. Choi, J.H. Won and S.H. Paek, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 433 (1996) 45.
- [ 10 ] K. Sreenivas, M. Sayer, T. Laursen, J.L. Whitton, R. Pascual, D.J. Johnson, D.T. Amm, G.I. Sproule, D.F. Mitchell, M.J. Graham, S.C. Gujrathi and K. Oxorn, MRS Symp. Proc. 200 (1990) 255.
- [ 11 ] D.P. Vijay, S.B. Desu and W. Pan: Ferroelectric Thin Film III, 1993 Materials Research Society Symposium Proceedings, edited by E.R. Myers, B.A. Tuttle, S.B. Desu and P.K. Larsen (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1993) p. 133.