

RuO₂ 박막의 성장과 어닐링 조건에 따른 특성

조경래 · 임원택 · 이창호

한양대학교 물리학과
(1999년 1월 7일 접수)

Growth of RuO₂ films and characteristics of the films with annealing conditions

Kweng-Rae Cho, Won-Taeg Lim and Chang-Hyo Lee

Department of Physics, Hanyang University, 133-791, Seoul
(Received January 7, 1999)

요 약 - 고주파 스퍼터링 방법으로 증착조건을 변화시키면서 RuO₂ 박막을 제작하였다. 제작된 박막에 대해 진공 열처리, 대기중 열처리, 대기-진공 열처리를 시행한 후 박막의 구조적, 전기적 특성을 조사하였다. 증착온도가 증가함에 따라 RuO₂의 우선성장 방향이 점진적으로 (101)에서 (200)면으로 바뀌었으며, 그레인의 크기가 점점 증가하다가 500°C에서는 급격히 증가하였다. 산소분압비가 증가할수록 우선 성장방향은 (200)에서 (101)로 바뀌었으며, 표면거칠기가 증가하였다. 기판온도가 400°C, 산소분압비가 10%일 때 가장 낮은 비저항값 $1.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 얻었다. 열처리 과정 후, 기판온도 400°C, 산소분압이 10%일 때 증착된 박막이 비교적 구조적, 전기적으로 안정하였고, 500°C에서 증착된 박막은 대기중에서 열처리 하고 다시 진공 열처리 과정을 겪게 되면 밀도가 높아지고 상대적으로 평탄한 표면을 가졌다.

Abstract - RuO₂ thin films were prepared with various deposition conditions by rf magnetron sputtering. The films were annealed in vacuum, air, and air-vacuum, after that, the structural and electrical properties of the films were investigated. As the substrate temperature increases, the preferred orientation of the films changes from (101) to (200), and the grain size increases; especially, at 500°C, the size considerably increases. The preferred orientation of the films changes from (200) to (101) and the roughness of surface increase with the increase in oxygen partial pressure. The lowest value of resistivity of RuO₂ we prepared is $1.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ at the conditions of 400°C and 10% of oxygen partial pressure. After the processes of annealing, the films deposited at 400°C and a oxygen partial pressure of 10% were relatively stable. The films deposited at 500°C have denser structure and smoother surface when the films are annealed in vacuum after annealing in air.

1. 서 론

최근 dynamic random access memory (DRAM)의 집적도를 높이기 위해서 PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)와 (Ba,Sr)TiO₃ (BST)등 고유전율을 가지는 강유전체에 대한 많은 연구가 이루어져왔다[1-3]. 제한된 크기 내에 소자작동에 필요한 충분한 전기용량을 가지기 위해서 높은 유전율을 가지는 강유전체의 선택은 매우 중요한 요소이다. 아울러 실제 박막 캐패시터 제작공정에 있어서 기판 역할을 하는 바닥전극의 선택 또한 매우 중요한

요소이다. 왜냐하면 바닥전극의 종류와 상태에 따라 강유전체 박막의 전기적 물성은 크게 영향을 받기 때문이다. 바닥전극은 바로 위에 유전체가 증착되는 고온, 고진공의 상태에서도 우수한 전기전도도를 계속 유지해야 하며, morphology의 변화가 적어야 한다.

기존의 강유전체 박막 캐패시터 바닥전극으로는 Pt가 널리 이용 되어져왔다. 하지만 Pt는 SiO₂와의 접착성이 떨어지고 저온영역(200~300°C)에서도 Si층에 침투하여 Pt-silicide층을 형성함으로써 전기전도도를 저하시키며, 강유전체의 증착시 hillock의 생성과 더불어 에칭이 매

우 어렵다는 단점을 지니고 있다[4,5]. 그 대안으로 Ti, Ta을 이용한 buffer layer가 제안되기도 하였으며[6], 최근에 와서는 Pt의 대체물질로서 RuO₂, ReO₂, V₂O₅ 등이 관심이 되고 있다[7]. 특히 RuO₂는 Si와의 접착성이 양호하고 뛰어난 열적, 화학적 안정성을 지니고 동시에 O₂ plasma를 이용하여 dry etching이 가능하다는 점에서 가장 주목받고 있는 물질중의 하나이다[8,9]. 하지만 바닷전극으로서 RuO₂를 사용하는데 있어서의 최대 문제점은 과도한 누설전류를 뽑을 수 있다. 누설전류는 캐패시터 소자의 동작효율과 신뢰도를 낮추는 요소로서, 여러 요인으로부터 발생하지만 특히, 바닷전극과 BST박막간의 morphology의 영향을 가장 많이 받는 것으로 알려져 있다.

RuO₂와 BST간의 계면의 morphology를 추정하는데 있어서 BST 표면의 morphology를 통한 연구가 있었으나[10] 고온의 증착환경에서는 BST 박막자체의 columnar한 결정의 성장으로 인해 계면의 morphology를 정확히 추정하는데 한계가 있었다.

본 연구에서는 RuO₂/BST/RuO₂구조의 캐패시터를 제작하기 위한 사전작업으로, 작업가스인 Ar과 O₂의 비, 그리고 기판의 온도를 변화시키면서 증착한 RuO₂박막 중에서 상대적으로 전기적 특성과 morphology가 양호한 시료를 선별하였다. 선별된 시료들에 대해 대기중 고온환경에서 열처리를 실시한 후, morphology의 변화를 알아보았다. 또한, 대기중 열처리를 거친 RuO₂박막과 열처리를 거치지 않은 박막 각각에 대해 다시 진공 열처리 과정을 실시하였다. 바닷전극으로서 RuO₂박막은 반도체 제작공정상 BST가 증착되기 바로 전에 반드시 고온 진공과정을 겪게 된다. 따라서 이러한 환경에서 일어날 수 있는 RuO₂박막의 특성 변화를 알아보기 위해 진공 열처리 과정을 시행하였다. 이는 RuO₂박막과 BST간의 실제 계면의 morphology를 간접적으로 추정할 수 있는 방법이라고 생각된다.

2. 실험

Si wafer위에 rf magnetron sputter를 이용하여 두께 300 nm의 RuO₂박막을 증착하였다. 초기 진공도는 8×10^{-6} Torr였으며, 증착압력은 7.5×10^{-3} Torr이었다. 작업 가스로는 Ar과 O₂를 사용하였고, 그 비는 O₂/(O₂+Ar) = 10~80% 까지 10% 간격으로 변화시켰다. 기판온도는 실온에서부터 500°C까지 100°C간격으로 변화시켰다.

Target으로는 2-inch, 99.9% Ru metal (CERAC Inc.)을 사용하였고, RuO₂의 표면 및 결정성 조사를 위해 각각 FESEM(OXFORD)과 XRD(Cu-K α , Rigaku)를 이용하였다. 또한 비저항을 측정하기 위해서 4단자법(four-point probe method)를 이용하였으며, RuO₂박막의 두께를 측정하기 위해 surface profiler(Dektak3)를 사용하였다.

전기적 특성 및 morphology가 양호한 RuO₂박막을 선별한 후, 열처리과정을 거쳤다. 열처리 과정은 다음의 3가지 과정으로 나누어 시행하였다. 먼저 Process I은 BST가 증착되기 직전의 RuO₂가 겪게 되는 과정을 가정한 진공 열처리과정으로, 기판의 온도는 500°C로 고정하고 chamber내 진공도를 7.5×10^{-3} Torr로 유지하며 10분간 실시하였다. Process II는 대기중 열처리 과정으로서 RuO₂박막을 quartz furnace 내에 장착한 후 700°C에서 1시간 30분 동안 실시하였다. 마지막 Process III는 ProcessII의 열처리를 거친 시편을 다시 진공 열처리하는 과정이다.

3. 결과 및 논의

3.1. 기판온도 및 산소 분압에 따른 RuO₂박막의 물성 변화

증착온도 및 산소분압에 따른 RuO₂박막의 결정성, morphology, 그리고 비저항의 변화를 조사하였다. Fig. 1은 산소 분압비를 30%로 고정한 후, 기판온도의 변화에 따른 RuO₂박막의 XRD 패턴이다. 여기서 선택한 산소의 분압비는 편의상 임의로 설정한 것이다. Fig. 2(a)-(f)는 증착온도가 상온에서 500°C일 때, 각각에 대한 RuO₂의 회절 패턴을 나타낸다. 상온에서 거의 비정질에 가까운 구조를 보였고, 100°C와 200°C 구간에서는 (101)면의 우선 방향으로 성장하였다. 그러다가 300°C, 400°C 구간에서는 (101) 면의 성장이 줄어들고 여러 결정방향이 혼합된 다결정 구조를 보이다가, 500°C 일 때는 (200)면 우선 방향으로 성장함을 볼 수 있다. 위의 결과는 RuO₂박막의 결정성장은 온도에 따라 상당히 민감하다는 것을 나타낸다. 본 실험에서는 증착온도가 증가함에 따라 RuO₂의 우선성장 방향이 (101)에서 (200)면으로 점차 바뀌어 짐을 알 수 있다.

Fig. 2는 증착온도에 따른 RuO₂박막의 표면의 변화를 살펴보았다. (a)-(f)는 각각 25~500°C 까지 변화되면서 증착한 RuO₂박막의 표면 FESEM image이다. 증착온도가 올라갈수록 grain size가 증가하는 경향성을 나타내

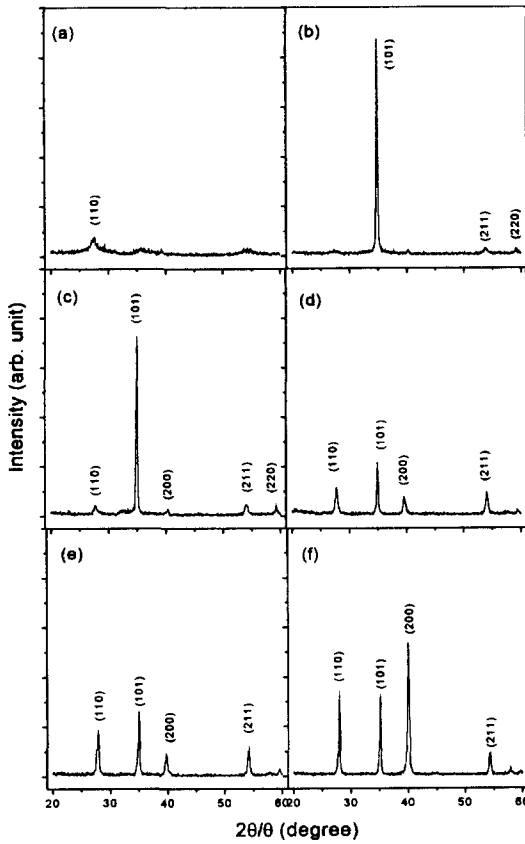


Fig. 1. The x-ray diffraction patterns of the RuO₂/Si films deposited with various substrate temperature; (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C, (f) 500°C. The films were deposited at the 30% of O₂ partial pressure.

는데, 특히 500°C에서 증착한 박막의 grain size는 급격히 증가함을 알 수 있다. 500°C에서 증착한 시편과 같이 거친 표면을 가지는 박막은 향후 강유전체 커패시터의 바닥전극으로 사용할 때 디바이스의 누설전류를 증가시키는 단점이 있다. 따라서 400°C 이하에서 증착된 RuO₂ 박막이 강유전체 커패시터의 바닥전극으로서 보다 적합한 것으로 보여진다. 또한, 500°C에서 증착한 RuO₂ 박막을 바닥전극으로 사용하려고 할 때는 후 열처리 등과 같은 morphology의 개선을 위한 작업이 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 3은 기판온도를 500°C로 고정한 후, 산소분압비에 따른 RuO₂ 박막의 XRD 패턴이다. 기판온도를 500°C로 한 이유는 비교적 그래인의 크기가 커서 차후에 SEM으로 RuO₂ 박막의 표면을 관찰할 때 거칠기의 변

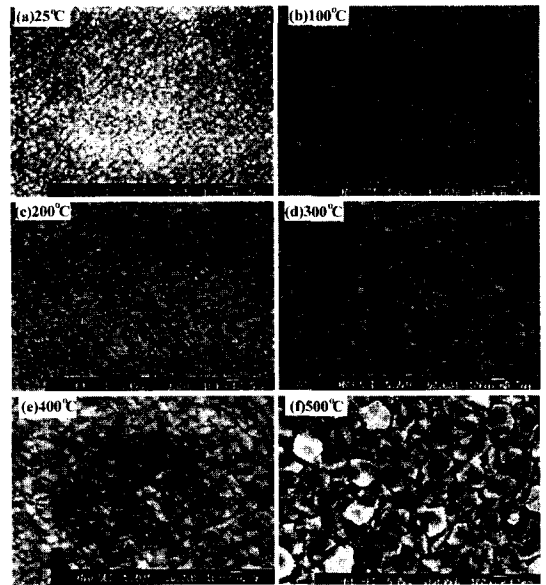


Fig. 2. The FESEM images of the RuO₂/Si films deposited with various substrate temperature; (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C, (f) 500°C. The films were deposited at the 30% of O₂ partial pressure.

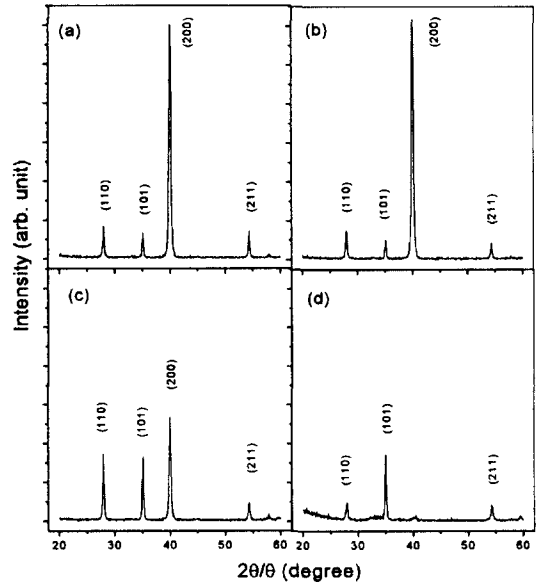


Fig. 3. The x-ray diffraction patterns of the RuO₂/Si films deposited with various O₂ partial pressure; (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%. The films were deposited at the substrate temperature of 500°C.

화를 상대적으로 잘 관찰할 수 있기 때문이다. 산소분압이 10, 20%일 경우 모두 (200) 우선 성장 방향을 보이

며, 30%일 경우 (200) 피크 이외에 (110), (101) 피크가 상대적으로 증가한 전형적인 polycrystalline 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 산소 분압이 40%인 경우에는 상대적으로 결정성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었는데, 약간의 (101)면 우선 성장방향을 가짐을 알 수 있었다. 위의 결과를 보면 작업가스의 산소분압이 증가할수록 RuO₂ 박막의 우선성장 방향이 (200)면에서 (101)면으로 점차적으로 바뀔 수 있었고, 상대적으로 박막의 결정성이 나빠짐을 확인할 수 있었다. 특히, 산소분압이 50% 이상일 때 RuO₂ 박막은 실리콘 기판과의 부착력이 떨어져 자주 벗겨지는 현상이 발견되었다. 이러한 현상은 기판 온도 500°C, 작업가스 중 산소의 비가 50% 이상인 분위기에서는 기판에 흡착된 대부분의 RuO_x adatom들이 RuO₃, 내지 RuO₄로 산화됨으로써 매우 porous한, 접착성이 떨어지는 박막이 형성되어졌다고 추측된다.

Fig. 4는 산소 분압비에 따른 RuO₂ 박막의 morphology 변화이다. (a)~(d)는 산소 분압이 각각 10~40%일 때를 나타낸다. 일반적으로 산소분압비가 증가할수록 그레인 간의 공극이 커지고 표면 거칠기가 심화됨을 알 수 있다. 특히 산소 분압비가 40%일 경우는 끝이 예리한 막대모양의 그레인들이 표면에서 심하게 솟아 오른 모습을 볼 수 있다. 위의 결과를 보면, 산소분압비가 10%에서 증착된 RuO₂ 박막이 상대적으로 평탄한 표면을 형성함으로써 향후 강유전체 커패시터의 바닥전극으로 사용할 때 보다 적합함을 알 수 있다.

Fig. 5는 증착 온도 및 산소분압비에 따른 RuO₂ 박막의 비저항 변화이다. 일반적으로 산소 분압비가 증가할수

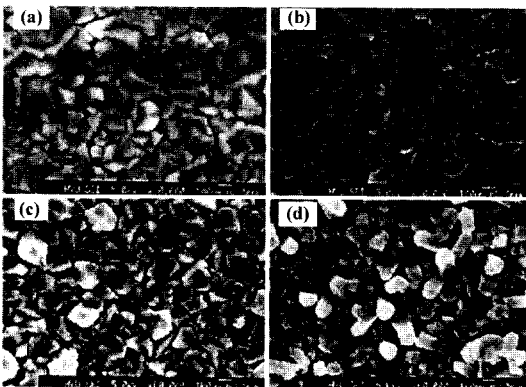


Fig. 4. The FESEM images of the RuO₂/Si films deposited with various O₂ partial pressure; (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%. The films were deposited at the substrate temperature of 500°C.

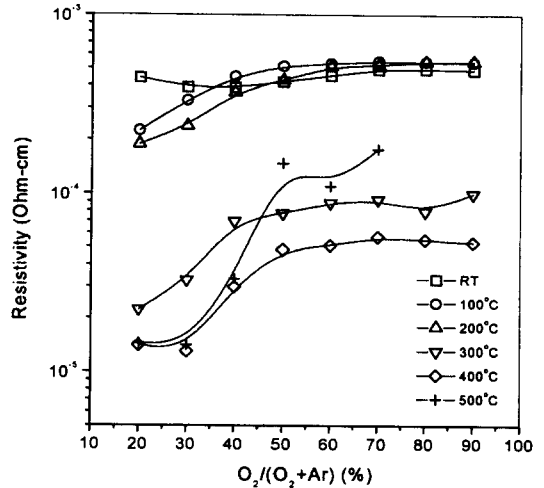


Fig. 5. Dependence of resistivity on O₂ partial pressure for RuO₂ films deposited at different substrate temperature.

록 비저항이 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 전형적인 n-type 산화물에서 볼 수 있는 특징으로 박막내의 산소 결핍이 전기전도에 기여하는 운반자의 농도를 증가시키게 되고 이 때문에 전기전도도가 증가한다는 사실과 잘 일치한다. 온도에 따른 비저항을 살펴보면 상온에서 200°C까지는 뚜렷한 변화가 없다가 300°C부터는 갑자기 낮아짐을 알 수 있다. 본 실험에서는 기판 온도가 400°C, 산소 분압이 10% 일 때 증착한 박막이 가장 낮은 비저항 값을 가졌는데 그 값은 1.5 × 10⁻⁵ Ω-cm 이었다. 이러한 비저항은 기존에 발표된 Ru 박막의 비저항 [11]과 거의 비슷한 수준으로, 박막 커패시터의 바닥전극으로 사용하기에는 매우 적합하다. 500°C에서는 400°C에서 증착한 박막보다 비저항이 다소 높아 졌는데 이는 SEM에서 확인할 수 있듯이 박막의 표면 거칠기에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, RuO₂ 박막의 거칠기에 의한 전자 산란의 증가가 박막의 비저항을 높이는 것으로 추정된다.

3.2. Annealing 환경에 따른 RuO₂ 박막의 물성변화

후 열처리에 따른 박막의 특성 변화를 살펴보기 위하여 증착온도가 400°C, 500°C 그리고 산소 분압비가 10%에서 증착한 2종류의 시편을 선택하였다. RuO₂ 박막은 BST 박막 증착시 고온의 과정을 겪기 때문에, 본 실험에서는 비교적 높은 온도에서 증착한 시편에 대해서만 후 열처리 과정을 시행하였다. 후 열처리 과정은 실험방

Table 1. The conditions of post annealing; Process I (annealing in vacuum), Process II (annealing in air), Process III (annealing in vacuum after Process II).

	Substrate temperature (°C)	Pressure (Torr)	Time (min)	Note
Process I	500	7.5×10^{-3}	10	Annealing in vacuum
Process II	700	7.6×10^2	90	Annealing in air
Process III	500	7.5×10^{-3}	10	After process II, re-annealing

법에서 언급했듯이 세 가지 과정으로 나누어 진행하였다. Process I은 진공 열처리, Process II는 대기중 열처리, Process III는 대기중 열처리 한 시편을 다시 진공 열처리하는 방법을 택하였다. 세부 사항은 Table 1에 명시하였다.

Fig. 6은 400°C, 산소분압비가 10%인 조건에서 증착된 RuO₂박막의 열처리과정에 따른 결정성의 변화를 XRD로 조사한 것이다. (a)는 열처리하기 전의 시편을 나타내며, (b)~(d)는 각각의 열처리 과정 즉, Process I-III 을 겪고 난 후를 나타낸다. 각각의 열처리과정을 거

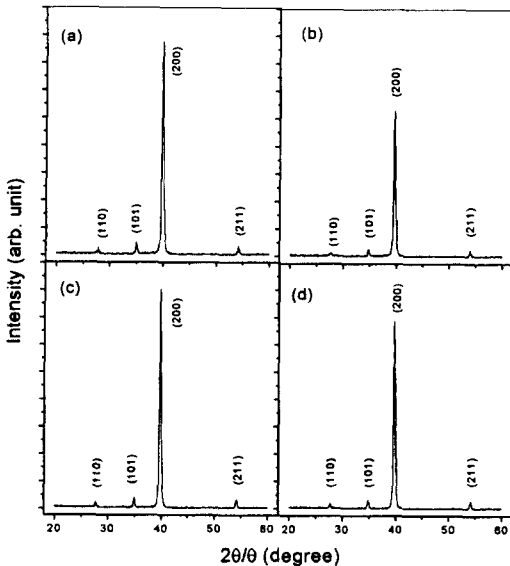


Fig. 6. The x-ray diffraction patterns of the RuO₂/Si films deposited at 400°C, 10% O₂ partial pressure after post-annealing; (a) as-deposited, (b) after Process I (annealed in vacuum), (c) after Process II (annealed in air), (d) after Process III (annealed in vacuum after Process II).

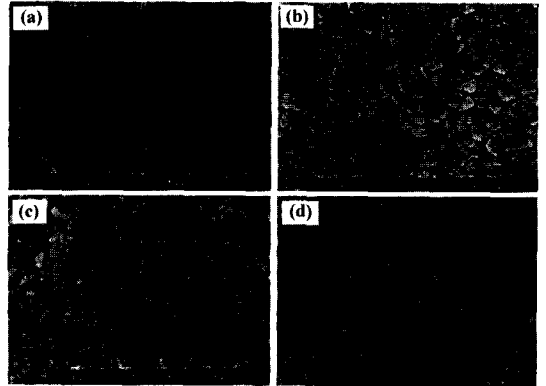


Fig. 7. The FESEM images of the RuO₂/Si samples deposited at 400°C, 10% O₂ partial pressure after post-annealing; (a) as-deposited, (b) after Process I (annealed in vacuum), (c) after Process II (annealed in air), (d) after Process III (annealed in vacuum after Process II).

친 후에도 열처리 전과 마찬가지로 (200)면의 우선성장을 계속 유지하고 있다. 위의 결과는 400°C, 산소 분압비가 10%인 조건에서 증착된 RuO₂박막은 열처리 과정에서 매우 안정적이라는 것을 말해준다.

Fig. 7은 Fig. 6에서 사용한 시편들의 SEM 이미지이다. 각각의 열처리 과정에 대해서 RuO₂ 박막의 morphology에는 뚜렷한 변화가 없었다. Fig. 6에서도 언급했듯이 산소비가 10%, 기판온도 400°C에서 증착한 RuO₂박막은 3가지의 열처리 과정에서 기존의 양호한 morphology를 계속 유지하였다.

Fig. 8은 기판온도가 500°C, 산소 분압비가 10% 조건에서 증착된 RuO₂박막의 열처리과정에 따른 XRD 패턴이다. (a) 열처리 전의 시편이고, (b)~(d)는 각각 Process I-III을 나타낸다. 열처리하기 전의 시편은 (200)이 우세하는 성장을 보인 반면, Process I(진공 어닐링)을 거친 시편 (b)에서는 상대적으로 (200)면이 약해지고 (110), (101), (200), (211)면의 성장이 발달했음을 볼 수 있다. Process II(대기중 열처리)와 Process III ((c)를 다시 진공 어닐링)을 거친 시편 (c)와 (d)에서는 원래 시편과 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 8에서 사용된 시편의 SEM 이미지이다. Process I을 거친 시편 (b)는 처음에 비해 그레인 크기들이 조금 불규칙하며, 몇몇 그레인 들은 상당히 많이 커졌음을 볼 수 있다. Process II를 거친 시편 (c)는 sub-grain이 발달하면서 표면의 거칠기가 더욱 심해졌다. Process III 즉, 대기중 열처리과정과 진공 어닐링 과정

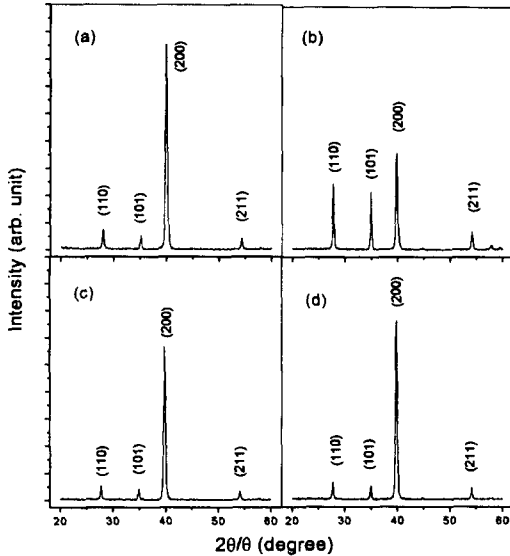


Fig. 8. The x-ray diffraction patterns of the RuO₂/Si samples prepared at 500°C, 10% O₂ partial pressure after post-annealing; (a) as-deposited, (b) after Process I (annealed in vacuum), (c) after Process II (annealed in air), (d) after Process III (annealed in vacuum after Process II).

을 거친 (d)에서는 grain 간의 틈이 조밀해지고 표면이 평탄해짐으로서 상대적으로 약간의 morphology의 개선 효과를 볼 수 있었다.

Fig. 10은 각각의 어닐링환경을 거친 RuO₂박막에 대한 비저항 측정결과이다. 산소 분압비 10%, 기판온도 400°C 에서 증착한 RuO₂박막은 일련의 어닐링 과정에

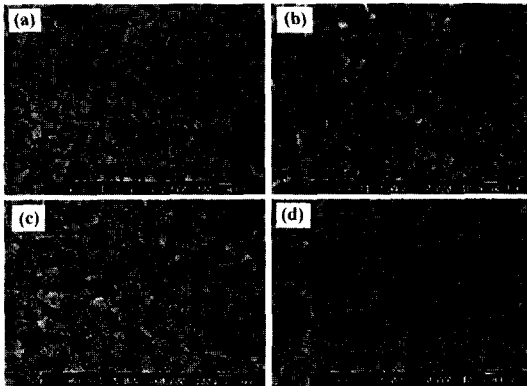


Fig. 9. FESEM images of the RuO₂/Si films deposited at 500°C, 10% O₂ partial pressure after post-annealing; (a) as-deposited, (b) after Process I (annealed in vacuum), (c) after Process II (annealed in air), (d) after Process III (annealed in vacuum after Process II).

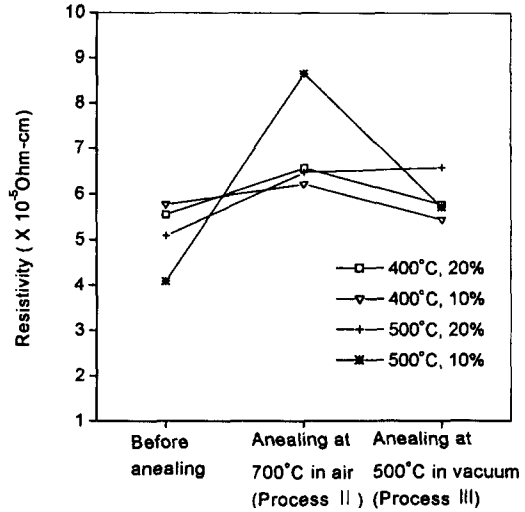


Fig. 10. The resistivity of RuO₂/Si samples after post-annealing processes (Process II, III). The RuO₂/Si films were deposited at 400, 500°C and the O₂ partial pressure of 10, 20%.

서도 비저항의 변화가 거의 없는 우수한 안정성을 나타내고 있다. 산소분압비 10%, 500°C에서 증착한 RuO₂박막은 대기중 700°C 열처리과정에서 대기중의 O₂와 반응하여 비저항이 올라갔으나 진공 어닐링 과정에서 RuO₂의 환원반응으로 다시금 비저항이 낮아짐을 확인할 수 있다.

4. 결 론

RuO₂를 박막 캐패시터의 바다전극으로 이용하기 위해 산소분압비 및 증착온도의 변화에 따른 RuO₂박막의 결정성, morphology 및 비저항을 조사하였다. 기판온도 400°C, 산소분압비 10%인 조건으로 증착된 RuO₂박막은 DRAM내의 캐패시터의 바다전극으로서 가장 적합한 morphology 및 비저항을 가짐을 확인하였다. 또한, RuO₂박막의 morphology의 개선 및 안정성을 알아보기 위하여 세가지의 열처리 과정을 시행하였다. 기판온도 400°C, 산소분압비가 10%인 조건으로 증착된 RuO₂박막은 각각의 열처리 과정들에서 결정성, morphology 및 비저항의 변화가 거의 없는 뛰어난 구조적, 전기적 안정성을 나타내었다. 그리고 500°C, 산소분압비가 10%인 조건에서 증착된 RuO₂박막을 대기중에서 700°C 후열처리 과정을 거친 후, 다시 가상 BST 증착과정인 진공 어

닐링을 거치면 더욱 조밀하며 평탄한 표면을 가지게 된다는 것을 알았다.

감사의 글

본 연구는 97년도 교육부 학술연구조성비(BSRI-97-2447)에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] S. Thakoor, Appl. Phys. Lett. **60**, 3319 (1992).
- [2] M. Takada, Ext. Abstr. '93 SSDM, 874 (1993).
- [3] K. Takemura, T. Sakuma and Y. Miyasaka, Appl. Phys. Lett. **30**, 2967 (1994).
- [4] S. P. Muraka, Silicides for VLSI Applications 103 (Academic Press, Orlando, 1983).
- [5] E. A. Kneer, D. P. Birnie, R. D. Schrimpf, J. C. Podlesny and G. Teowee, Integrat. Ferroelectr. **7**, 61 (1995).
- [6] K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maedaer, N. Settler, C. Jagacish and R. G. Elliman, J. Appl. Phys. **75**, 232 (1994).
- [7] S. Trasatti and G. Lodi, Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A. 301 (Elsevier, Amsterdam, 1980).
- [8] S. Saito and K. Juramasu, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 135 (1992).
- [9] A. Yuuki, M. Yamamuka, T. Makita, T. Horikawa, T. Shibano, N. Hirano, H. Maeda, N. Mikami, K. Ono, H. Ogata and H. Abe, International Electron Device Meeting, 115 (1995).
- [10] D. K. Choi, J. Y. Choi, J. H. Won and S. H. Paek, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **433**, 45 (1996).
- [11] J. H. Joo, J. M. Seon, Y. C. Jeon, K. Y. Oh, J. S. Roh, J. J. Kim and J. T. Choi, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3396 (1998).