

Deposition characteristics of (Ba,Sr)RuO₃ thin films prepared by ultrasonic spraying deposition

Seokmin Hong[†], Sung Min Rhim, Heungjin Bak and Ok Kyung Kim

Physics Department, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received April 30, 2001)

Abstract (Ba,Sr)RuO₃ thin films were fabricated on Si(100) wafer by metal organic chemical vapor deposition using ultrasonic spraying. When the substrate temperature was varied, the BSR thin films showed good crystallinity above 500°C and showed (110) preferred orientation by X-ray diffraction measurements. The surface morphology, determined by atomic force microscopy, indicated that the grain size of BSR thin films depended strongly on the Ba/Sr ratio. With the increase in the amount of Sr relative to Ba, the resistivity of BSR films decreased from 415 to 261 μΩ · cm.

초음파 분무 증착법으로 제조한 (Ba,Sr)RuO₃ 산화물 전극의 증착 특성

홍석민[†], 임성민, 박흥진, 김옥경

한양대학교 물리학과, 안산, 425-791

(2001년 4월 30일 접수)

초 록 초음파분무를 이용한 MOCVD법으로 전도성 산화물 (Ba,Sr)RuO₃ 박막을 Si(100) wafer 위에 제조하였다. XRD 측정 결과 BSR 박막은 (110) 배향성을 가지고 성장하였으며 500°C 이상의 증착온도에서 결정성장이 양호하였다. Ba과 Sr의 조성비의 차이에 따라 AFM 측정결과 Ba에 대한 Sr의 비가 증가함에 따라 grain 크기가 증가하였다. 또한 비저항의 측정을 통해 Ba에 대해 Sr의 비의 증가에 따라 BSR 박막의 비저항이 415에서 261 μΩ · cm로 감소하였다.

1. 서 론

최근 1 Gbit급의 DRAM 소자를 개발하기 위하여 고유전율 박막에 대한 연구가 전세계적으로 진행되고 있는데 주로 박막 성장, 미세구조, 누설전류 특성 및 하부전극과 계면 특성 등에 관한 연구가 활발히 되어지고 있다. 이러한 고유전율 물질 중에서 (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃(BST)가 가장 유망한 물질로 관심을 모으고 있다[1-3]. 그러나 고유전율을 나타내는 BST 박막에 있어서 해결해야 할 세가지의 문제점이 있는데 첫째, 박막 자체의 전기적 성질에 관련된 것들, 둘째, 상부와 하부 전극에 관련된 것들, 셋째, 전극과 고유전 박막의 식각에 관련된 문제가 그것이다. 이러한 문제 때문에 하부전극에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 현재

고유전율 박막의 하부전극으로는 Pt 등의 metal, RuO₂, IrO₂ 등의 simple oxide, 그리고 (La,Sr)CoO₃(LSCO) 등의 complex oxide 등이 연구되어 지고 있는데 이중 Pt와 RuO₂가 가장 많이 연구되어 지고 있다[4-5]. 또한 BST 박막과 구조적으로 비슷하고, 구조적 유사성에 의해 전극과 박막 사이의 계면 특성 향상을 꾀하기 위하여 RuO₂에 Ca, Sr, Ba 등을 첨가하는 방법이 시도되고 있다[6-8].

본 연구에서는 다른 연구자의 연구와 달리 Ba과 Sr 양을 변화시킨 BSR 용액을 만들어 초음파 분무 방법으로 증착하고 증착조건에 따라 변화하는 박막의 특성변화와 구조적 변화를 관찰하여 BST와 같은 유전박막의 하부전극으로의 응용가능성을 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

출발용액을 제조하기 위한 물질은 Ba과 Sr의 원료로는

[†]Corresponding author

Tel: 82-31-400-4131

Fax: 82-31-406-1777

E-mail: smhong@newton.hanyang.ac.kr

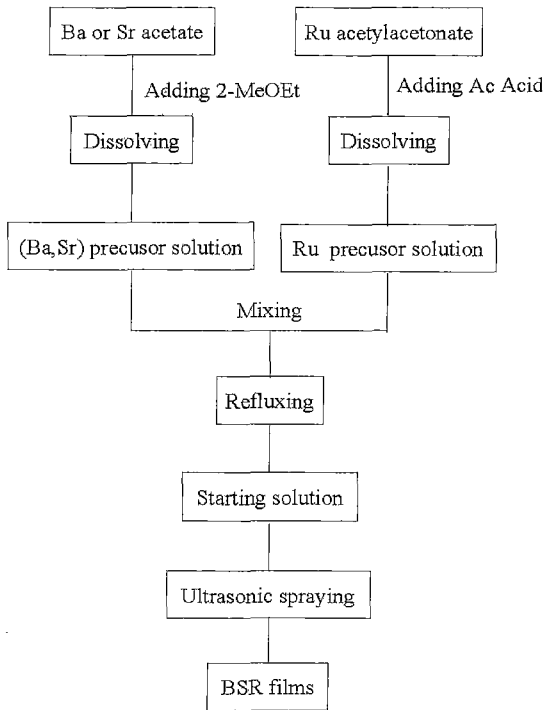


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of BSR thin films.

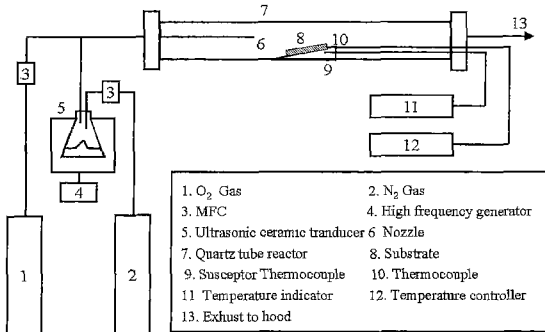


Fig. 2. Schematic diagram of the MOCVD system for the deposition of BSR thin films.

Ba acetate와 Sr acetate를 사용하였고, Ru의 원료로는 Ru acetylacetonate를 사용하였다. 용매로는 2-methoxyethanol과 acetate acid를 사용하였다. 출발용액의 제조 공정을 Fig. 1에서 보았다[9].

이 출발용액을 초음파와 분무로 증착시키기 위해 사용한 MOCVD 장치의 개략도는 Fig. 2에 나타냈다. 제조한 출발용액을 폴리에틸렌 용기에 일정량을 주입하여 용기 내에서 액적이 분무되도록 하였다. 분무된 미세한 액적은 운반 가스를 통하여 석영 chamber 내로 이송시켰다. 이때 가스

의 유량은 mass flow controller(MFC)를 사용하여 조절하였다. 기판은 비저항이 1~20 Ω·cm인 p-type Si(100) wafer를 사용하였다. 기판은 아세톤, 증류수, 알코올 순서로 5분간 초음파 세척기로 세척하였으며, 잔류 불순물은 질소 건으로 제거한 후 지지대에 장착하였다. 반응가스와 수송가스의 유량은 1000 sccm으로 고정 시켰다. 그리고 증착온도는 400, 500, 600°C에서 증착하였고, 증착시간은 10분으로 하였다. 또한 증착이 이루어진 후에도 반응 부산물과 미반응 잔류물을 제거하기 위해 일정시간 가스를 흘려주었다.

증착된 박막의 물성을 측정하기 위하여 XRD(Rigaku D/Max-3C)를 사용하여 20°에서 60°까지 상형성과 결정상을 조사하였으며, 증착된 박막의 두께는 stylus profilometer (α-step)과 SEM(JEOL, JSM-840A)의 단면 측정을 통해 측정하였다. 박막의 표면 미세구조를 관찰하기 위해 AFM (Park Science)을 사용하였고, 전기적 특성 평가를 위해 Kiethley system을 사용하여 Van der Pauw 방법을 사용하였다.

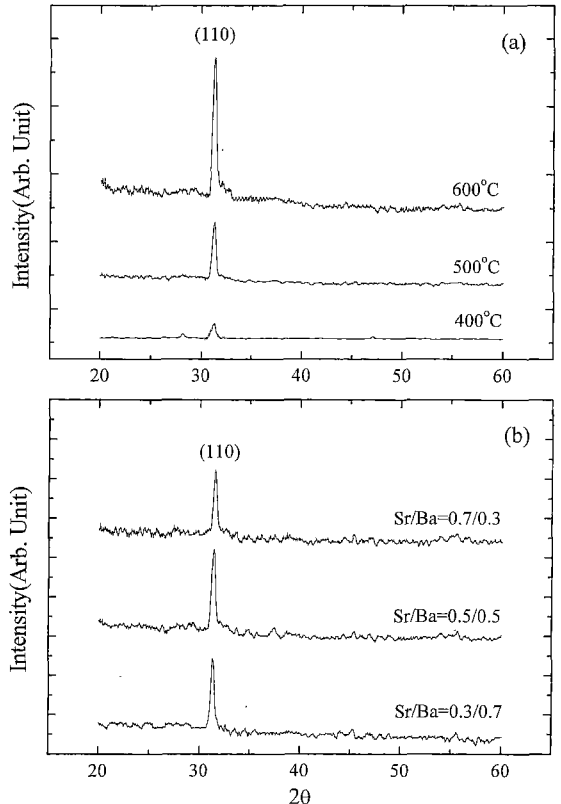


Fig. 3. X-ray diffraction patterned of BSR films deposited on Si wafer. (a) for different substrate temperatures, (b) for Sr/Ba molar ratio at 600°C.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3(a)는 BSR 박막의 증착 온도에 따른 XRD 분석 결과를 보였다. 증착온도의 증가에 따라 박막의 결정성이 증가함을 볼 수 있다. 이는 증착온도가 증가함에 따라 증착원자들의 표면 확산이 증가하여 표면에서의 에너지가 최소가 되는 자리로 이동하려는 확률이 증가하여 큰 grain으로 성장하기 때문이다[10]. Fig. 3(b)는 증착한 Ru의 양을 고정하고 Ba과 Sr 양을 변화시켜 Si wafer 위에 600°C에서 증착시킨 BSR 박막의 XRD 분석 결과이다. 모두 (110) 우선 배향성을 가지고 성장되었음을 볼 수 있고 2θ의 위치가 Sr 분률 증가에 따라 31.28°에서 31.52°로 변화됨을 확인할 수 있다. 이는 이온 반경이 비슷한 Ti(0.6 Å)과 Ru(0.63 Å)이 안정된 구조를 형성하는 것으로 고려되

며, 이런 결과는 sputtering 방법으로 BSR을 제작한 group의 결과와 잘 일치하는 것으로 보인다[6]. 이러한 결과는 Ba과 Sr 양을 조절함으로써 BST와 같은 유전체 박막을 제조할 경우 BSR로 하부전극을 사용함으로써 격자 부정합에 따른 문제들의 부분적인 대안이 되리라 생각된다.

Fig. 4와 5에서 증착온도 변화와 조성비 변화에 따른 표면 미세구조 의층을 보여주는 AFM 사진을 보였다. 500°C 이상에서 증착된 박막의 경우 결정화가 잘 이루어진 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 3의 XRD 결과에서도 확인되었다. 이러한 이유는 흡착된 분자의 표면 이동도에서 찾아볼 수 있는데 저온의 경우는 표면 이동도가 낮아 생성된 핵은 수는 많으나 grain 성장에는 미흡하고, 온도가 증가하면 cluster들의 표면 확산이 증가하여 grain의 성장이 촉진된다[10]. 또한 조성비 변화에 따른 미세구조는 Sr의 첨가에 따라 grain의 크기가 증가하는데 이는 Ba과 Sr의 이온 반경이

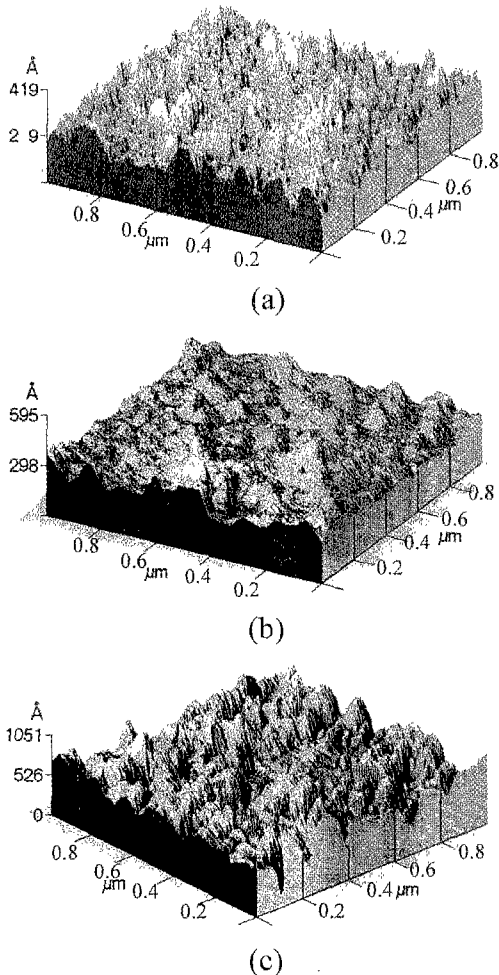


Fig. 4. AFM images of BSR films deposited at different substrate temperatures. (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C.

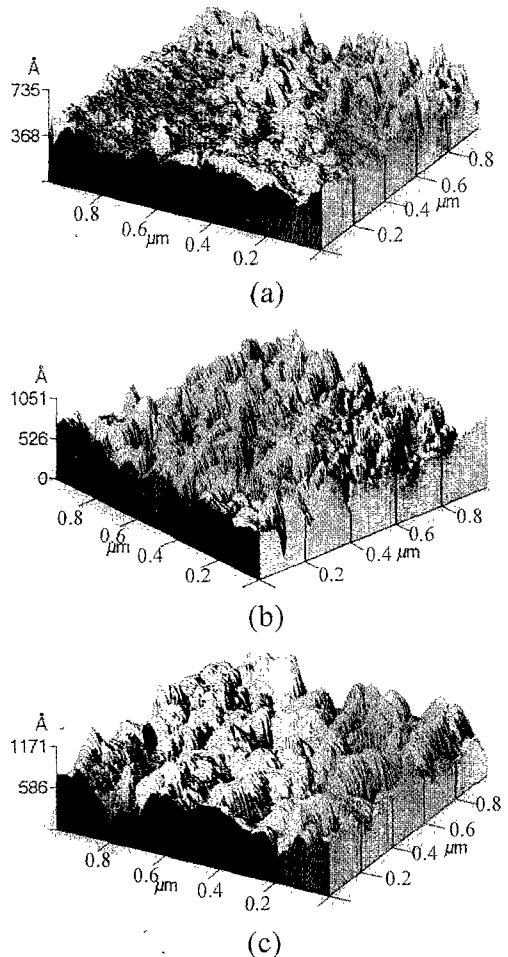


Fig. 5. AFM images of BSR films deposited on Si wafer for Sr/Ba molar ratios. (a) 0.7 : 0.3 (b) 0.5 : 0.5 (c) 0.3 : 0.7.

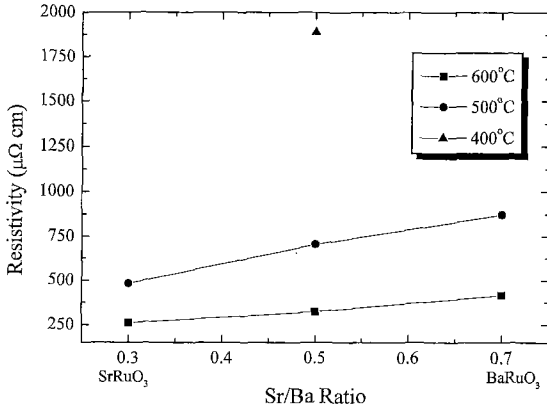


Fig. 6. Resistivity of BSR films with different Sr/Ba ratios.

각각 1.36 Å, 1.16 Å으로 이온 반경에 따른 결합력의 차이에 기인하는 것으로 보이며 BST의 경우도 이와 비슷한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 또한 유전체의 전극으로 전기적 특성에 큰 영향을 미치는 표면 거칠기는 Ba에 대한 Sr 비의 증가에 따라 rms roughness가 53.9 Å에서 173 Å으로 증가함을 볼 수 있는데 이러한 표면 미세구조는 유전체의 누설전류에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[11].

증착된 BSR 박막의 두께를 확인한 결과 약 1500 Å였으며 이 두께를 가지고 계산된 증착온도와 조성비 차이에 따른 비저항의 변화를 Fig. 6에서 보였다. BSR의 비저항 특성은 증착온도와 조성비에 영향을 받는 것으로 보이며, 증착온도의 증가에 따라 비저항이 점점 감소함을 알 수 있다. 이는 Fig. 3에서 볼 수 있었던 바와 같이 증착온도의 증가가 결정성을 향상시키는데 기인하는 것으로 보인다. 또한 조성비에 대한 차이는 Sr 대신에 Ba의 증가에 따라 비저항이 약 261에서 415 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 증가하였다. 이는 기본적인 bulk의 특성과 Fig. 5의 표면 미세구조의 차이인 작은 grain에 따른 grain boundary 산란에 기인하는 것으로 생각된다[12, 13].

4. 결론

초음파 분무 방법을 사용하여 Si wafer 위에 BSR 박막을 제작하였다. 박막은 (110) 배향성을 가지고 성장하였으며 Sr 양의 증가에 따라 grain의 크기와 표면 거칠기가

증가하였다. Sr 분률의 증가에 따라 비저항의 변화도 415에서 261 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 감소하였다. 또한 BSR 박막의 (110) peak의 위치가 Sr의 증가에 따라 31.28°에서 31.52°로 증가하는 것으로 보아 Sr과 Ba의 비를 조절함으로써 BST 유전체 박막에 대한 허부전극으로 사용할 경우 격자 부정함에 의한 표면 응력을 감소시키는 것이 가능하다고 생각된다.

감사의 글

이 연구는 한양대학교 교내 연구비로 연구되었습니다.

참고 문헌

- [1] S.G. Yoon and A. Safari, *Thin Solid Film* 254 (1995) 211-215.
- [2] T. Kawahara, M. Yamamuka, A. Yuuki and K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35(9B) (1996) 4880.
- [3] T. Nakamura, Y. Yamanaka, A. Morimoto and T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34(9B) (1995) 5150.
- [4] Seokmin Hong, Heungjin Bak, Ilsin An and Ok Kyung Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39(4A) (2000) 1796.
- [5] M.S. Tsai, S.C. Sun and T.Y. Tseng, *IEEE Trans. Electron Devices* 46(9) (1999) 1829.
- [6] Duck-Kyun Choi, Boum-Seock Kim, Seung-Young Son and Se-Hoon Oh, *Kyung Woong Park, J. Appl. Phys.* 86(8) (1999) 3347.
- [7] Seung Young Son, Boum Seock Kim and Duck Kyun Choi, *J. Kor. Phys. Soc.* 32(2) (1998) S1517.
- [8] Se Hoon Oh, Kyung Woong Park, Jeong Hee Park, Boum Seock Kim and Duck Kyun Choi, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18(4) (2000) 1923.
- [9] 이진홍, 김용환, 이상희, 박병욱, *한국결정성장학회지* 10(3) (2000) 205.
- [10] King-Ning Tu, Janes W. Mayer and Leonord C. Feldman: *Electronic ThinFilm for Electrical Engineers and Material Scientists* (Macmillan Publishing Company, 1992) ch. 2.
- [11] D.K. Choi, J.Y. Choi, J.H. Won and S.H. Paek, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 433 (1996) 45.
- [12] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain and C. Jagadish: *Semiconducting Transparent Thin Film* (IOP Publishing, 1995) p. 141.
- [13] 박봉태, 구상모, 문병우, *전기전자재료학회지* 12(1) (1999) 56.