

액체 운반 유기 금속 화학 기상 증착법에 의한 (Ba,Sr)RuO₃ 하부전극의 특성

최 은 석 · 윤순길[†]

충남대학교 재료공학과

Characteristics of (Ba,Sr)RuO₃ Bottom Electrodes by Liquid Delivery Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Eun-Suck Choi and Soon-Gil Yoon[†]

Department of Materials Engineering, Chungnam National University,
Daeduk Science Town, Taejeon, 305-764

(2001년 10월 12일 받음, 2001년 11월 3일 최종수정본 받음)

Abstract Conducting perovskite oxide, (Ba,Sr)RuO₃(BSR), which has many advantages for (Ba,Sr)TiO₃(BST) due to their similarity in crystal structure, lattice constant and chemical composition, was prepared on n-type Si (100) by liquid delivery metalorganic chemical vapor deposition(LDMOCVD). The deposition characteristics of BSR were controlled by gas-phase mass-transfer in the experiment. The BSR films deposited at 500°C and oxygen flow rate of 100 sccm(standard cc/min) showed an average roughness of 22Å and resistivity of 810 μΩ-cm. The roughness of BSR films with oxygen flow rate showed a close relationship with the resistivity of films. BSR (110) peak shifted toward lower Bragg angle with increase of x in the(Ba_x,Sr_{1-x})TiO₃. The resistivity of BSR films increased from 810 to 924 μΩ-cm with increase of Ba content(x).

Key words : BSR, LDMOCVD, deposition temperature, roughness, resistivity

1. 서 론

높은 유전상수, 낮은 누설 전류밀도, 높은 항복 전압을 갖는 (Ba,Sr)TiO₃(BST)는 차세대 1 Gbit dynamic random access memory (DRAM) 캐패시터에 사용되는 유전체 박막에 대해 광범위하게 연구되고 있다.^{1,2)} 유전체로서 이 물질을 적용하기 위해서 전극물질은 높은 정전용량과 낮은 누설전류밀도를 얻기 위하여 높은 전기 전도성, 산화 저항성, BST와의 좋은 접착성 평탄한 계면성과 같은 성질들이 요구된다.

최근에 페로브스카이트 구조를 갖는 전도성 산화물들이 고유전체 캐패시터를 위한 전극재료로서 많이 연구되고 있다. SrRuO₃^{3,4)}, BaRuO₃⁵⁾, CaRuO₃⁶⁾, La_{1-x}Sr_xCoO₃⁷⁾와 같은 일부 페로브스카이트 전극들은 높은 전도성과 고온 산소분위기에서 안정하다. 이들 물질 중 일부는 페로브스카이트 결정 구조를 가지고 있고, 또한 BST와 유사한 격자상수를 가지고 있기 때문에 BST와 전극 사이의 계면에 격자 불일치를 최소화시킬 수 있다. 그리고, 격자 불일치를 최소화함으로써 계면에서 발생할 수 있는 계면의 결함(특히 산소 공공)을 제거하여 유전특성을 향상시키고 누설 전류 밀도를 줄일 수 있다.

페로브스카이트 구조를 갖는 전도성 BSR^{8,9)} 산화물은 BST의 전극 재료로서 연구되고 있다. 이 재료는 BST와 같은 결정구조(페로브스카이트 구조), 격자상수(~3.9Å), 유사한 화학 조성을 갖는다.

본 연구에서는 전도성 산화물 전극 BSR을 액체 운반 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 증착온도, 산소 유속 그리고 (Ba_x,Sr_{1-x})TiO₃에서 x의 변화에 따라 n-형 실리콘(100) 기판위에 증착하였다. 증착된 박막은 증착 조건에 따라 미세구조, 우선 배향성, 비저항 등의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

(Ba,Sr)RuO₃ (BSR) 박막은 액체 운반 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 n-형 실리콘(100) 기판위에 증착하였다. 액체 운반 유기 금속 화학 기상 증착 장치는 진공 시스템의 화학 기상 증착 반응기와 micro syringe pump(KD Scientific Inc., KDS100)와 기화기로 구성된 액체 운반 시스템의 두 부분으로 구성되어있다(Fig. 1). 기화기는 스테인리스 챔버, 스테인리스 메시 필터, diaphragm 진공 게이지와 가열 시스템으로 구성되어 있다. 유기 금속 소스와 산화제를 포함한 운반가스는 샤워어 헤드 형태의 노즐을 통해서 기판위에 균일하게 공급된다.

[†] E-mail: sgyoon@cnu.ac.kr

Table 1. Deposition conditions of (Ba,Sr)RuO₃ electrode by liquid delivery metalorganic chemical vapor deposition

Deposition temperature	400~550 °C
Concentration of Ba(TMHD) ₂ (tetraglyme)	0.05 mol
Concentration of Sr(TMHD) ₂ (tetraglyme)	0.05 mol
Concentration of Ru(TMHD) ₃	0.05 mol
Solvent	Tetrahydrofuran
Vaporizer temperature	240 °C
O ₂ / N ₂ gas flow rate	30~200 sccm / 100 sccm
Deposition pressure	0.6 Torr
Substrate	n-type Si (100)

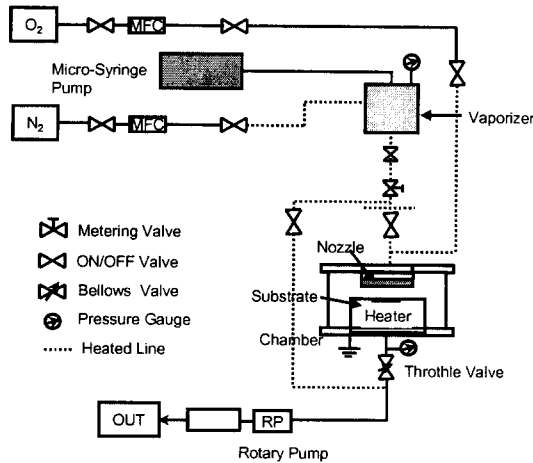


Fig. 1. Schematic diagram of liquid delivery metalorganic chemical vapor deposition system.

BSR 성장을 위해서, Ba(TMHD)₂ (tetraglyme) (TMHD : C₁₁H₁₉O₂, tetraglyme : CH₃(OCH₂CH₂)₄OCH₃), Sr(TMHD)₂(tetraglyme), Ru(TMHD)₃을 각각 Ba, Sr, Ru의 출발물질로 사용하였다. 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다. 단일 카테일 용액은 용매(tetrahydrofuran, C₄H₈O, Sigma-Aldrich Chemical Co., Inc.)에 유기 전구체를 용해시켜 준비하였다. Ba(TMHD)₂ (tetraglyme), Sr(TMHD)₂(tetraglyme), Ru(TMHD)₃의 전구체로 만들어진 카테일 용액의 농도는 0.05 mol로 유지하였다. 카테일 용액은 0.05 ml/min의 속도로 기화기로 보내어지고, 이때 사용된 운반 가스는 질소를 사용하였고 반응 가스로는 산소를 사용하였다. 증착후 박막은 산소 분위기에서 상온으로 냉각하였다.

BSR 박막의 미세구조 및 두께는 주사전자현미경(SEM, TOPCON DS-130C)를 사용하여 결정하였다. Cu K α 와 Ni 필터를 사용한 X선 회절(XRD, Rigaku D/MAX-RC)은 박막의 결정구조와 우선 배향성을 결정하기 위해 사용하였다. 표면 거칠기는 주사탐침현미경(AFM, AUTOPROBE CP research)를 이용하였고, 전극의 비저항은 4 단자법을 이용한 electrometer(CMT-SR 1000)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 여러 가지 온도에서 증착한 BSR 박막의 X선

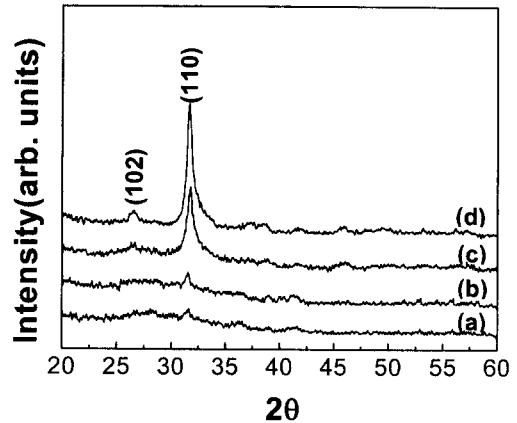


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BSR thin films deposited at various temperatures. (a) 400, (b) 450, (c) 500 and (d) 550 °C.

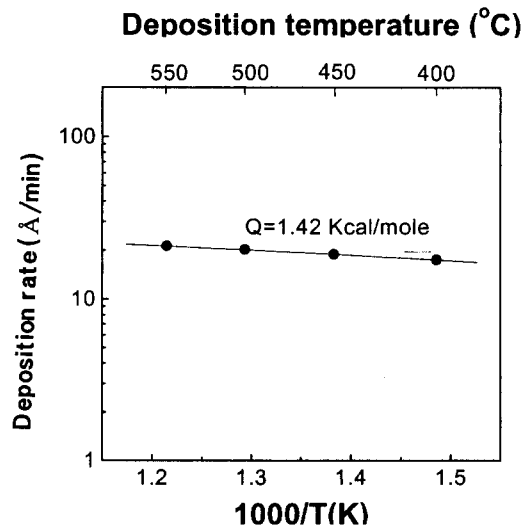


Fig. 3. Dependence of deposition rate on the deposition temperature.

회절 패턴이다. BSR을 증착하는데 있어서 Ru(TMHD)₃가 Ba(TMHD)₂(tetraglyme)와 Sr(TMHD)₂(tetraglyme)보다 낮은 증기압 온도를 가지고 있기 때문에 RuO₂의 이차상의 형성이 가능하다. 그러나 여러 가지 온도에서 증착한 BSR 박막은 (110) 우선 배향성을 갖는 단일 상만을 나타내었다. 박막의 결정성은 증착 온도가 증가함에 따라 향상되었다.

Fig. 3은 증착 온도에 따른 BSR 증착 속도의 Arrhenius

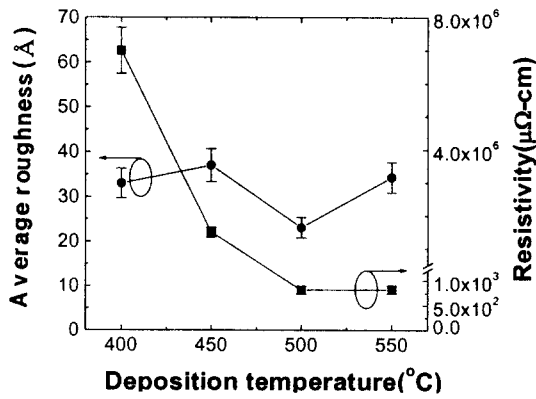


Fig. 4. Average roughness and resistivity of BSR thin films deposited at various temperatures.

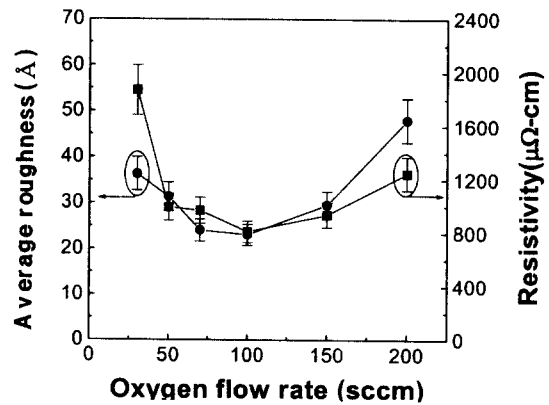


Fig. 6. Average roughness and resistivity of BSR thin films deposited at 500°C under various oxygen flow rates.

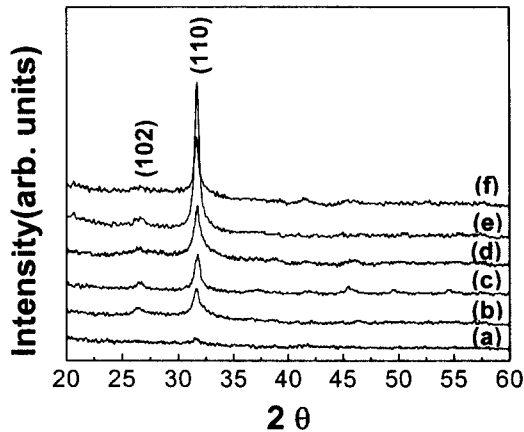


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of BSR thin films deposited at 500°C under various oxygen flow rates. (a) 30, (b) 50, (c) 70, (d) 100, (e) 150 and (f) 200 sccm.

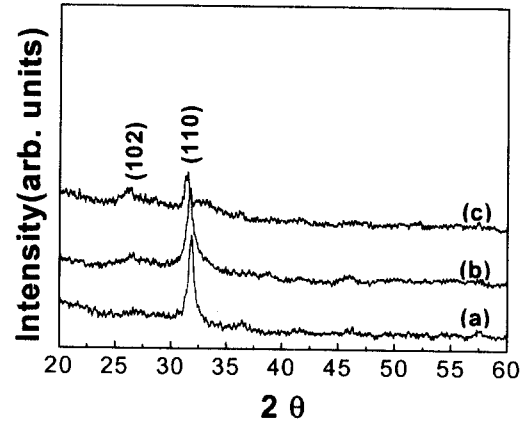


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of (a) $x=0.3$, (b) $x=0.5$ and (c) $x=0.7$ in $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{RuO}_3$ films deposited at 500°C.

plot을 나타낸다. 증착 속도와 $1/T$ 사이의 관계는 본 실험 조건하에서 작은 구배를 갖는 직선으로 되어있다. 일반적으로 증착 반응은 활성화에너지가 10~50 kcal/mol을 나타낼 때 화학적 키네틱스 (kinetics) 에 의해 조절되고, 10 kcal/mol 이하에서는 가스 상 물질 전달에 의해서 조절된다.¹⁰⁾ Fig. 2에서는 1.42 kcal/mol의 활성화 에너지를 나타내었다. 따라서 본 실험에서 증착 반응은 가스 상 물질 전달 기구에 의해 조절됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 여러 가지 온도에서 증착된 BSR 박막의 비저항과 평균 거칠기의 변화를 나타내고 있다. BSR 박막의 평균 거칠기는 증착 온도에 따라 24에서 37Å 까지 변화하였는데, 500°C에서 증착한 박막이 가장 낮은 값을 나타내었다. BSR 박막의 비저항은 증착 온도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하였고, 500°C에서 약 810 $\mu\Omega\text{-cm}$ 를 나타내었다. 이들 결과로부터 최적의 BSR은 500°C에서 증착하였다.

500°C에서 여러 가지 산소의 유속에 따라 증착된 X선 회절 패턴을 Fig. 5에 나타내었다. (110) 우선 배향성을 갖는 BSR 단일상의 peak 강도는 산소의 유속이 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 결과는 증착하는 동안에 산소 분압이 BSR 박막의 결정성을 증가시키는데 중요한 역할을

한다는 것이다. 여러 가지 산소 유속에 따라 증착한 BSR 박막의 평균 거칠기와 비저항을 Fig. 6에 나타내었다. BSR 박막의 거칠기와 비저항의 변화는 유사한 경향성을 보이고 100 sccm까지는 약간 감소하고 100 sccm 이상에서는 증가하였다. 일반적으로 전도성 물질의 비저항은 캐리어 (carrier)의 모빌리티 (mobility)와 캐리어 농도의 생성에 의존한다. 캐리어 모빌리티는 박막의 거칠기에 비례하고 캐리어 농도는 결정립의 크기에 비례한다.¹¹⁾ BSR 박막의 결정립 크기는 산소 유속의 증가에 관계없이 일정하였다. 그러므로 산소 유속의 변화에 대해 BSR 박막의 거칠기는 단지 캐리어 모빌리티에 의존한다. 이러한 결과는 박막의 비저항 변화에도 밀접하다. 100 sccm의 산소유속에서 증착된 BSR 박막의 평균 거칠기와 비저항은 각각 22Å과 810 $\mu\Omega\text{-cm}$ 를 나타내었다.

Fig. 7은 x 의 변화에 따른 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{RuO}_3$ 의 X선 회절 패턴이다. x 는 0.3, 0.5, 0.7이다. BSR의 격자 상수는 Ba (1.35Å)의 이온 반경이 Sr(1.16Å)보다 크기 때문에 Ba 양이 증가함에 따라 BSR의 격자 상수는 증가할 것으로 예상된다. 이는 X선 회절 패턴으로부터 BSR (110) peak가 Ba양 (x)이 증가함에 따라 낮은 Bragg 각도 쪽으로 변화하는 것으로 보아 BSR의 격자 상수는 증가되었음을 확인

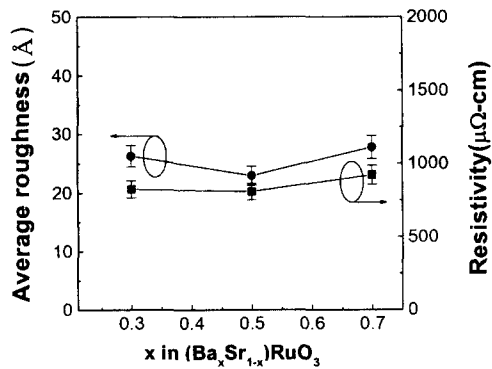


Fig. 8. Dependence of composition on average roughness and resistivity of BSR thin films.

할 수 있었다. x 의 변화에 따른 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{RuO}_3$ 의 거칠기와 비저항을 Fig. 8에 나타내었다. 박막의 평균 거칠기는 x 의 변화에 따라 거의 변화하지 않았다. 몇몇 연구자들에 따르면 페로브스카이트 구조를 갖는 SrRuO_3 와 BaRuO_3 는 각각 300에서 600 $\mu\Omega\text{-cm}$, 그리고 1에서 2 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 갖는다.^{3~5)} BSR은 SrRuO_3 와 BaRuO_3 이 고용되어 있는 형태이므로 BSR의 비저항은 Ba의 양(x)이 증가함에 따라 증가할 것으로 기대된다. $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{RuO}_3$ 박막의 비저항은 기대했던 것처럼 Ba의 양(x)이 증가함에 따라 증가하였다.

4. 결 론

BSR 박막을 액체 운반 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 n -형 실리콘(100) 위에 증착하였다. 여러 가지 온도에서 증착된 BSR 박막은 (110) 우선 배향성을 갖는 단일 상을 나타내었고, 본 실험에서 BSR 박막의 증착은 가스 상 물질 전달 기구에 의해 조절되었다. 500 °C와 100 sccm의 산소 유속에 따라 증착된 박막의 거칠기와 비저항은 각각

22 Å 과 810 $\mu\Omega\text{-cm}$ 을 나타내었다. BSR (110) peak은 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{RuO}_3$ 에서 Ba의 양(x)이 증가함에 따라 낮은 Bragg 각도 쪽으로 변화하였다. 박막의 비저항은 Ba의 양(x)이 증가함에 따라 증가하였다.

참 고 문 헌

1. S.G. Yoon, J.C. Lee and A. Safari, *J. Appl. Phys.* **76** (5), 2999 (1994).
2. S.G. Yoon and A. Safari, *Thin Solid Films* **254**, 211 (1995).
3. Q.X. Jia, X.D. Wu, S.R. Foltyn and P. Tiwari, *Appl. Phys. Lett.* **66** (17), 2197 (1995).
4. N. Okuda, K. Saito and H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2A), 572 (2000).
5. C.M. Chu and P. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **72** (10), 1241 (1998).
6. N. Higashi, N. Okuda and H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (5A), 2780 (2000).
7. H.N. Al-Shareef, B.A. Tuttle, W.L. Warren, D. Dimos, M.V. Raymond and M.A. Rodriguez, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 272 (1996).
8. D.K. Choi, B.S. Kim, S.Y. Son, S.H. Oh and K.W. Park, *J. Appl. Phys.* **86** (4), 3347 (1999).
9. K.Y. Park, J.H. Park, S.H. Oh, B.S. Kim, Y.C. Chung, D. K. Choi, C.Y. Yoo, Y.W. Park and S.I. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19** (1), 281 (2001).
10. D.W. Shaw, *Crystal Growth*, p. 11, Plenum Press, London, (1974).
11. W.C. Shin and S.G. Yoon, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1057 (1997).