

MOCVD RuOx 박막의 미세구조 특성평가와 열처리 가스환경 영향

論 文
51C-9-5

Microstructural Characterization of MOCVD RuOx Thin Films and Effects of Annealing Gas Ambient

金京元* · 金南帥** · 崔日相*** · 金虎正§ · 朴柱哲§§
(Kyoung-Won Kim · Nam-Soo Kim · Il-Sang Choi · Ho-Joung Kim · Ju-Chul Park)

Abstract - RuOx thin films were fabricated by the method of liquid delivery MOCVD using Ru(C₈H₁₃O₂)₃ as the precursor and their thermal effects and conductivity were investigated. Ru films deposited at 250 °C were annealed at 650 °C for 1min with Ar, N₂ or NH₃ ambient. The changes of the micro-structure, the surface morphology and the electrical resistivity of the Ru films after annealing were studied. Ar gas was more effective than N₂ and NH₃ gases as an ambient gas for the post annealing of the Ru films, because of smaller resistivity and denser grains. The X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy results indicate that the RuO₂ phase and the silicidation are not observed regardless of the ambient gases. The minimum resistivity of the Ru film is found to have the value of 26.35 μΩ-cm in Ar ambient. Voids were formed at Ru/TiN interface of the Ru layer after annealing in N₂ ambient. The N₂ gas generated due to the oxidation of the TiN layer accumulated at the Ru/TiN interface, forming bubbles; consequently, the stacked film may peel off the Ru/TiN interface.

Key Words : Ru, liquid delivery, MOCVD, thin film, electrode

1. 서 론

차세대 DRAM(dynamic random access memory) 소자 개발에 있어 고유전율을 가진 (Ba,Sr)TiO₃, (Pb,Lu)TiO₃ 그리고 SrBi₂Ta₂O₉와 같은 산화물 재료가 커패시터용으로 연구되고 있으며, 이와 함께 poly-Si 전극을 대체할 신물질로 금속 Ru와 Pt, 전도성 산화물 RuO₂와 IrO₂가 하부전극재료로 활발히 연구되고 있다[1-3]. 이들 중 Ru 물질은 박막 증착 도중 산화가 되어도 높은 전기 전도특성을 유지하며, 열적 안정성과 식각특성이 다른 전극 재료들 보다 우수한 것으로 알려져 있다[4]. 전극 물질은 계획된 고온 열처리나 후속공정에 의해 미세한 구조변화가 일어나게 되며, 이로 인해 비저항이나 신뢰성에 직접적인 영향을 주게 되므로, 열처리에 따른 박막 특성을 연구하는 것은 전극특성을 향상시킬 수 있는 방안을 제시할 뿐만 아니라 후속공정에 의한 특성 변화 또한 예측 가능하게 한다.

RuOx는 산소와 아르곤 분위기에서 고진공으로 열처리되면 RuO₂가 Ru로 환원되고[5], 대기중에서 열처리된 시편은 600 °C 이상에서 결정립들이 성장하고, 800 °C에서 46 μΩ-cm의 최저 비저항 값을 나타내며[6], Ru-Ta₂O₅/Ru 적층구조에서 아르곤 분위기 열처리 보다 아르곤/수소 혼합분위기 열처리가 더 낮은 누설전류 값을 보인다고 한다[7].

한편, RuOx 박막 증착법에 있어 최근에 PVD(physical vapor deposition) 보다 Ru(C₅H₅)₂, Ru(C₇H₉)₂ 그리고 Ru₃(CO)₁₂를 이용한 CVD(chemical vapor deposition) 방법이 주로 연구되고 있으며[8-10], 특히 Kim[11]은 liquid delivery MO(metal organic) CVD 방법과 Ru(C₈H₁₃O₂)₃ 전구체를 이용하여 우수한 Ru 박막을 성장시켰다고 보고한 바 있다.

본 실험에서는 전구체 Ru(C₈H₁₃O₂)₃를 이용하여 liquid delivery MOCVD 방법으로 Ru 박막을 증착하고 열처리 분위기에 따른 박막의 전기적 특성, 표면형상, 미세구조, 결정구조 변화 그리고 화학결합 상태 변화등을 관찰하여 그 물리적 특성을 연구하였으며, 가장 양호한 열처리 가스 환경을 평가하였다.

2. 실험 방법

Ru 박막을 TiN/Si 위에 증착하여 열처리 분위기 가스 종류에 따른 박막특성 변화를 관찰하였다. 실리콘 기판은 p-type Si(100), 확산방지막(diffusion barrier)으로 TiN 박막을 사용하였다. 확산방지막을 사용하지 않고도 BST 커패시터 하부전극으로 Ru 물질이 우수한 전기적 특성을 나타내었다는 보고[12]가 있으나, 다른 한편으로는 Ru와 실리콘이 직접 접촉될 경우 약 500 °C 이상에서 실리사이드(silicide)가 형성되며[13], Ru 박막에서의 산소는 주로 결정립계(grain boundary)를 통해 확산되어 결정립계의 수직방향 주상정 구조가 산소의 빠른 확산 경로를 제공한다고 알려져 있다. 본 실험에서는 사용된 전구체 내에 산소가 포함되어 있기 때문에 TiN 박막 40 nm를 확산방지막으로 사용하였다.

Ru 박막을 성장시키기 위해 사용된 전구체 Ru(C₈H₁₃O₂)₃는 대기에서 안정하며, 붉은 갈색을 띠는 용액으로 증기압은 160 °C에서 0.06 Torr로 휘발성이 강한 물질이다. 이 물질을

* 正 會 員 : 忠北大學校 電氣電子 및 컴퓨터工學部 博士修了
** 正 會 員 : 忠北大學校 電氣電子 및 컴퓨터工學部 副教授
*** 非 會 員 : 하이닉스半導體 先任研究員 · 理博
§ 非 會 員 : 하이닉스半導體 先任研究員
§§ 非 會 員 : 하이닉스半導體 責任研究員 · 工博
接受日字 : 2002年 6月 20日
最終完了 : 2002年 7月 18日

전구체로 채택한 가장 큰 이유는 배위자내 높은 탄소량으로 인해 박막 증착 시 휘발을 줄일 수 있고, 배위자에 포함되어 있는 산소를 이용하여 전구체의 분해를 촉진시킬 수 있을 것이라 생각하였기 때문이다. 실험에 사용되어진 박막 증착장비 개략도를 그림 1에 나타내었다. 이 장치는 일정 유량의 액체상태 전구체를 기화기(vaporizer)로 공급한 후 이 기화기 내에서 전구체를 기화/분사시켜 반응기 내로 공급하여 박막을 증착하기 때문에 원료물질 저장 중 발생하는 분해반응 문제를 해결할 수 있다는 커다란 장점을 가지고 있다. 원료물질을 메탄올(methanol)에 녹여 0.1 M 용액을 만들어 사용하였으며, 유량속도는 0.1 ml/min, 수송(carrier) 가스인 아르곤은 300 sccm, 산소가스는 200 sccm을 사용하여 250 °C에서 40 nm 두께를 갖는 Ru 박막을 증착하였으며, 이 시편의 열처리 온도와 시간을 650 °C와 60 초로 고정하고 열처리 분위기를 아르곤(Ar), 질소(N₂) 그리고 암모니아(NH₃) 가스로 선별하여 실험을 진행하였다. Lee[14]는 산소 분위기에서 열처리를 하면 RuO₂ 박막이 열적으로 불안정하기 때문에 초기 증착된 박막내에 존재하는 과잉산소들이 RuO₃ 또는 RuO₄로 형성 및 휘발되어 박막 특성을 저하시킨다고 보고하였기 때문에, 본 실험에서는 산소분위기 열처리를 제외시켰다.

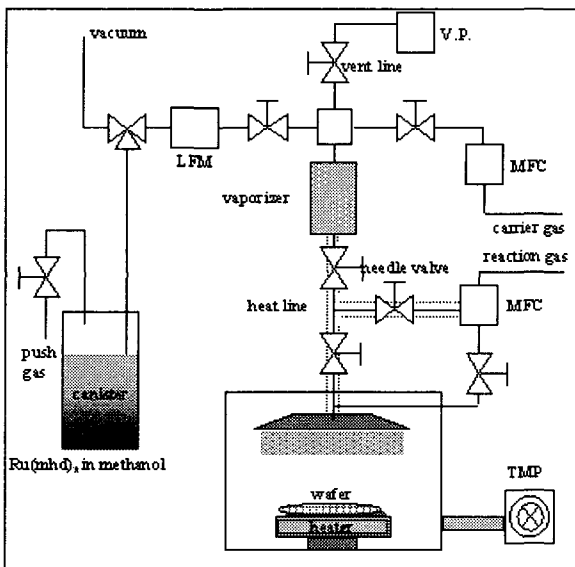


그림 1 RuOx 박막 증착 용 액체전송 MOCVD 장치의 개략도. 버블러 장치 대신 액상 유량 조절기를 사용하여 전구체를 직접 공급하는 장치를 채용하고 있다.

Fig. 1 Schematic diagram of the liquid delivery MOCVD system for the RuOx thin film deposition. A direct precursor-supply control system with a liquid-phase mass flow controller was employed instead of a conventional bubbler system.

박막의 전기적 특성은 four point probe(4D Model 980)를 이용하여 면저항을 측정하였으며, 박막의 미세구조는 Transmission Electron Microscope(TEM; CM200)를 이용하여 관찰하였다. 박막의 결정상태는 X-Ray Diffractometer(XRD: M18-XHF22), 화학결합상태는 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS; ESCALAB 220i-XL)를 이용하여 관찰하였다. 박막의 깊이방향분석과 표면 이물분석은 Auger

Electron Spectroscopy(AES; PHI 670xi)를 이용하였고, 대기 노출에 의한 표면 불순물을 제거하기 위해 아르곤(Ar) 이온빔(ion beam)을 이용하여 시료 표면에서 약 3 nm 정도 스퍼터(sputter) 에칭(etching) 후 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리 환경에 의해 박막의 결정학적 구조와 결합상태가 변하고, 이로 인해 전기적 특성 변화를 가져올 수 있다. 이러한 변화를 관찰하기 위해 면저항과 박막 두께로 비저항 값을 계산하여 그림 2에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 Ru 박막이 가장 높은 비저항 값(119.25 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), 아르곤 분위기에서 열처리된 박막이 가장 낮은 비저항 값(26.35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)을 보이고 있으며, 암모니아 분위기에서 열처리된 박막은 71.46 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 열처리 시편 중 가장 높은 값을 가지고 있는 것으로 나타났다. 아르곤 분위기에서 열처리된 박막의 비저항 값은 벌크(bulk) 비저항 값(6.7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)에 비해 다소 높기는 하지만 Aoyama[15]가 실험한 650 °C, 아르곤 분위기에서 1분 동안 열처리한 후 측정된 비저항 값과 비슷한 값을 나타내고 있으며, 이 값은 강유전체 하부전극으로 Ru를 사용하기에 매우 양호한 값이다. RuO₂ 벌크 비저항 값이 35.2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 인 것을 고려하면 측정된 비저항 값만으로도 열처리 후에도 Ru가 산화되지 않고 금속성을 띠고 있음을 알 수 있다.

박막의 결정구조와 결정화량은 화학조성과 미량 원소에 영향을 받아 전기적 특성에 커다란 영향을 미치게 된다. 금속성 Ru 박막이 열처리 공정을 거치면서 상 변화나 결정화량의 변화가 있을 수 있기 때문에 이를 관찰하기 위해 XRD 분석을 실시하여 그림 3(a), (b)에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 상태에서는 박막이 결정화를 거의 이루지 못하는 비정질(amorphous) 구조이며, 가스 종류에 상관없이 열처리를 통해 Ru(100), Ru(002) 그리고 Ru(101) 상이 혼재된 다결정(poly-crystalline) 박막임이 관찰되었다. 특히 Ru(101) 우선성상은 Aoyama[15]가 발표한 열처리 박막 결정특성과 비슷한

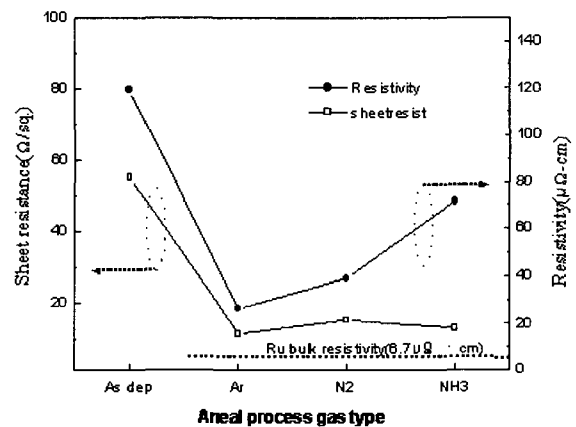


그림 2 열처리 가스에 따른 MOCVD Ru 박막의 비저항. 아르곤 가스에서 열처리된 박막에서 벌크 비저항에 가까운 26.35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항 값을 얻었다.

Fig. 2 Resistivity of MOCVD Ru films with various annealing gases. A low resistivity of 26.35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ was obtained in the film annealed in Ar gas, which is close to the bulk Ru resistivity.

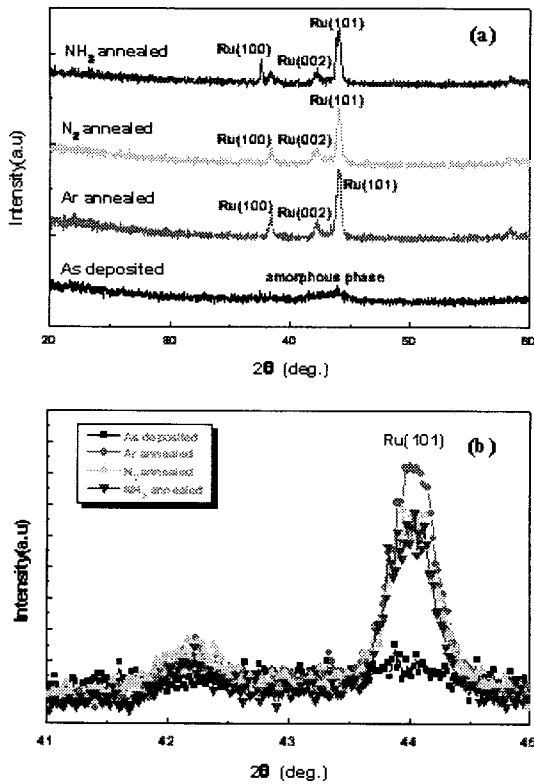


그림 3 열처리 가스에 따른 as dep. 시편과 열처리된 시편의 XRD 패턴. 열처리 후 Ru(101) 피크 세기가 열처리 전에 비해 증가하였는데, 이는 Ru(101)의 결정립 성장에 기인한 것이다.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of as-deposited and annealed samples in various gases. After annealing treatment, Ru(101) peak intensity attributed to Ru increased as compared to before annealing treatment. This is due to the grain growth of Ru(101).

경향을 보이고 있으며, 이것은 Ru(101)을 가지고 있는 결정립들의 크기가 증가한 것이 주된 요인인 것으로 생각된다. 결정화량 측면에서는 미미한 차이를 보이고 있는데, 아르곤 분위기에서 열처리된 시편의 Ru(101) 결정화 정도가 다소 높고, 질소와 암모니아 분위기에서는 상대적으로 약간 낮은 결정화량을 보이고 있다.

이러한 결정구조의 차이는 박막내 존재하는 구성 원소들의 영향이라 생각되어 박막의 깊이방향 원소분석을 실시하여 그림 4에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 시편과 열처리 시편 모두 Ru 원소가 깊이 방향으로 균일하게 분포하고 있음이 관찰되었으나, 박막내 잔존하는 산소의 분포는 약간 차이를 보이고 있다. 열처리를 하지 않은 시편에서는 다량의 산소가 포함되어 있으며, 특히 TiN 박막 전체가 산화되어 있음이 관찰되었다. 이는 Ru 박막의 비저항을 높이고 결정화 과정의 저해 요인으로 작용하였을 것으로 생각된다. 산소는 아르곤 분위기에서 열처리된 시료 내에서 가장 적게 관찰되었는데, 이는 열처리 도중 많은 양의 산소가 외부로 확산되었기 때문으로 생각된다. 그림 4(c)는 질소 가스 분위기에서 열처리를 한 것으로 TiN 박막 내에 다량의 산소가 존재하며, Ru 박막 표면에서도 Ti와 N이 검출되었다.

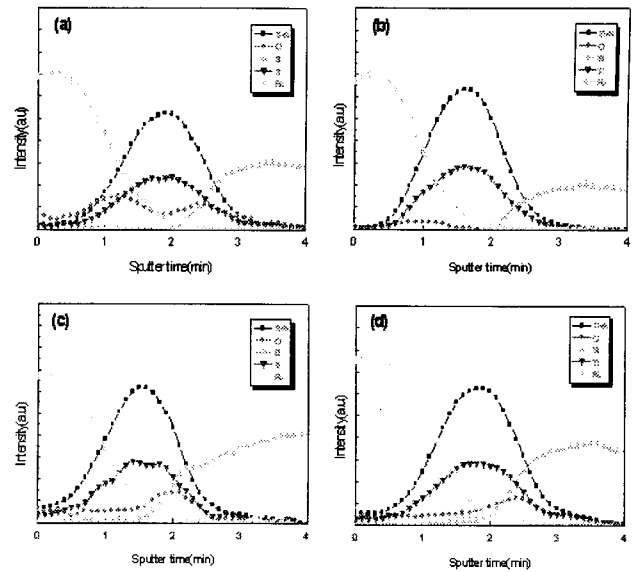


그림 4 열처리 가스에 따른 Ru 박막의 AES 깊이방향 분석. (a) as deposited, (b) 아르곤 가스, (c) 질소 가스, (d) 암모니아 가스. Ru 박막은 깊이방향으로 균일한 특성을 보이며, MOCVD TiN은 좋은 확산방지막 역할을 하고 있으며, 실리사이드는 형성되지 않았다.

Fig. 4 AES depth profiles of the Ru films annealed in various gases: (a) as deposited, (b) Ar gas, (c) N₂ gas and (d) NH₃ gas. The Ru films show a stable uniformity in the thickness direction and the MOCVD TiN film on Si acts as a good barrier layer and silicidation does not occur.

Ru 박막 표면에서 Ti와 N이 검출된 것은 하지층 TiN 원소가 외부로 확산되었다고도 생각할 수 있으나, 다공성인 Ru 박막의 표면형상과 관계가 있을 것으로 예상되어 평면 TEM 관찰을 실시하여 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)는 열처리를 하지 않은 시편으로서 열처리된 시편들 보다 결정립들이 아직 형성되지 않았고, 아르곤 분위기에서 열처리된 시편에서의 결정립들은 50~60 nm 정도로 잘 성장되어 있었으며, 타 시편들보다 조밀한 막질 구조를 가지고 있었다. 이는 비저항이 가장 낮게 관찰된 것과 연관성이 있을 것으로 생각된다. 그림 5(c)는 질소 분위기에서 열처리된 시편으로 결정립들이 불균일하고 다공성 결정립계로 구성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 박막의 다공성은 전극 상부에 증착될 고유전 물질의 누설전류에 커다란 악영향을 줄 수 있기 때문에 질소분위기는 가장 열악한 열처리 환경으로 생각된다.

질소 분위기에서 열처리된 시편의 결정립계에서 관찰된 공공(void) 부분의 성분을 관찰하기 위해 AES 표면 성분분석을 실시하여 그림 6에 나타내었다. 결정립 부분에서는 Ru 그리고 결정립계에서는 Ru, Ti, N 그리고 O가 검출되었는데, 이는 열처리 도중 Ru 박막내 존재하던 산소가 Ru와 결합하여 RuO₃ 또는 RuO₄의 휘발성을 갖는 화합물로 형성되거나, C_xH_yO_z 가스 형태의 휘발로 인해 하지막인 TiN 층이 검출된 것으로 생각된다. 이러한 과정이 다른 열처리 분위기에서 보다 질소 분위기에서 더 활발히 진행되었기 때문에 다공성 박막이 형성된 것으로 생각되어 진다.

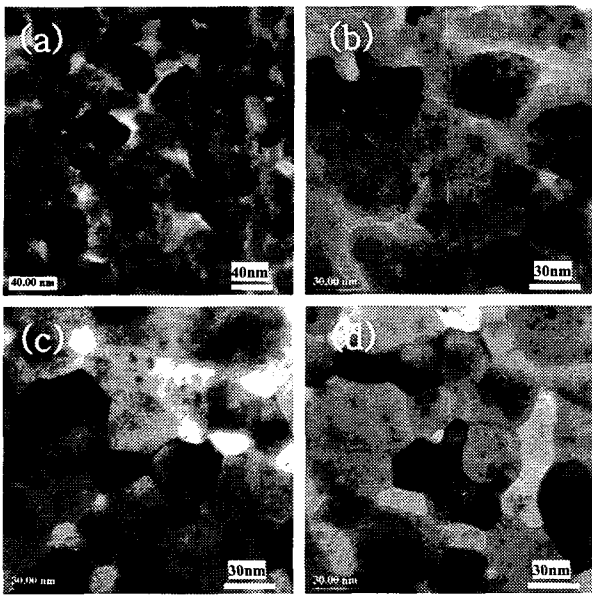


그림 5 열처리 가스에 따른 Ru 박막의 평면 TEM 사진. (a) as deposited, (b) 아르곤 가스, (c) 질소 가스, (d) 암모니아 가스. 아르곤 가스에서의 TEM 평면사진은 보다 조밀한 구조형상과 약 50~60 nm의 결정립 크기를 보여주고 있다.

Fig. 5 Plan-view TEM photographs of the Ru films annealed in various gases: (a) as deposited, (b) Ar gas, (c) N₂ gas and (d) NH₃. The plane-view of TEM photograph in Ar gas shows a denser structural morphology and a grain size of about 50~60 nm.

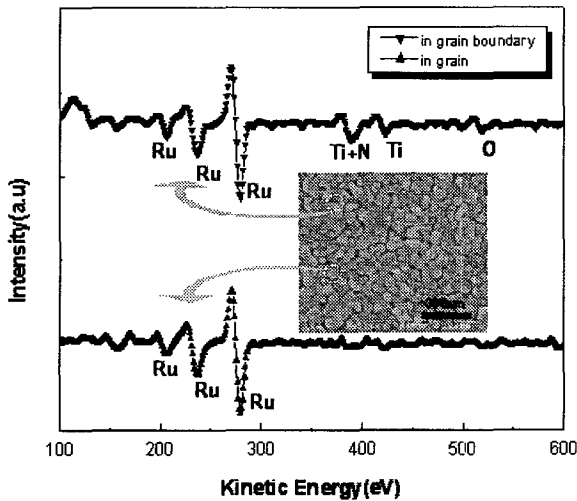


그림 6 질소가스에서 열처리된 박막의 결정립계와 결정립에서의 AES 성분분석. 결정립은 Ru만으로 구성되어 있고, 결정립계는 Ru, Ti, N 그리고 O로 구성되어 있는 것으로 나타났다.

Fig. 6 AES survey of the grain boundary hole and the grain of the film annealed in N₂ gas. The composition of the grain was found to be Ru, while the composition of the grain boundary hole was found to be Ru, Ti, N and O.

그림 4의 AES 깊이방향 분석에서 Ru 박막내 산소가 존재하는 것으로 관찰되었고, 그림 6의 표면 성분분석에서는 결정립 내에 Ru만 검출되고, 결정립계에서는 Ru, Ti, N, O 등이 검출되었기 때문에 Ru 박막내 산소의 존재 형태를 관찰하기 위해 XPS 분석을 실시하여 그림 7과 그림 8에 나타내었다.

그림 7은 Ru의 산화성을 관찰하고자 하는 분석으로 열처리를 하지 않은 시편이나 열처리를 거친 시편 모두 Ru 산화물 형태는 관찰되지 않아 Ru 박막은 금속성이었고, 그림 8에서 TiN과 Ru 층 계면에서는 산소가 Ti와 결합하고 있음이 관찰되었다. 특히 아르곤 분위기에서 열처리된 시편의 Ru 박막내에서는 산화성을 거의 관찰할 수 없었다. 이로서 AES 깊이방향 분석에서 검출된 산소는 Ru 박막내 존재하는 것이 아니라 Ru/TiN 계면과 TiN 내에 존재하는 것으로 생각할 수 있으며, 이는 AES 분석영역을 100 μm X 100 μm로 설정한 관계로 결정립계의 다공성으로 인해 계면과 TiN 층에 존재하는 산소가 검출되어 Ru 박막이 산화된 것처럼 보이는 것으로 생각된다.

성장된 박막의 구조적인 형태 또한 물질특성과 깊은 관계가 있는데, 증착된 Ru 박막과 하지 TiN 박막의 내부구조를 관찰하기 위해 TEM 단면관찰을 실시하였다. 그림 9(a)는 열처리를 실시하지 않은 시편으로 표면이 매우 거칠고 결정립 또한 형성되어 있지 않았다. 아르곤 분위기에서 열처리된 시편은 매우 양호한 계면과 주상정 구조로 잘 성장된 결정립들

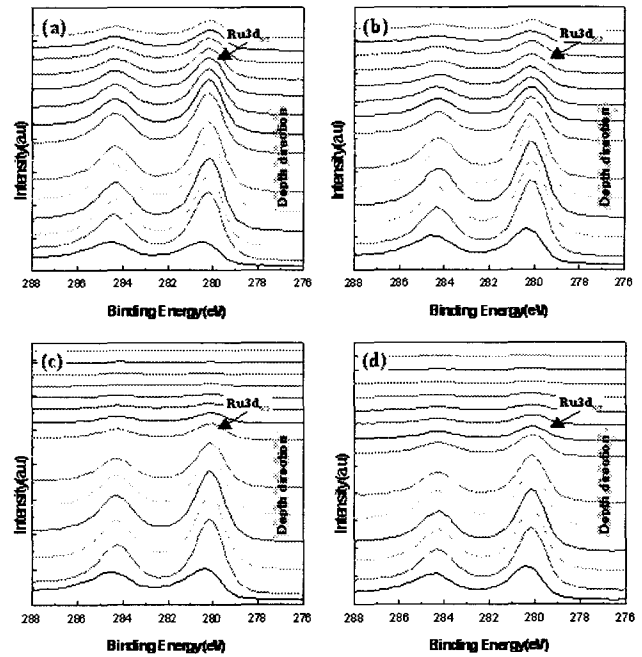


그림 7 열처리 가스에 따른 Ru 박막의 Ru3d XPS narrow scan 분석. (a) as deposited, (b) 아르곤 가스, (c) 질소 가스, (d) 암모니아 가스. Ru3d 스펙트럼에서, 열처리 가스에 상관없이 Ru-O 결합은 관찰되지 않았다.

Fig. 7 Ru3d XPS narrow scan spectra of the Ru films annealed in various gases: (a) as deposited, (b) Ar gas, (c) N₂ gas and (d) NH₃ gas. In the Ru3d spectra, no Ru-O bond was observed regardless of the annealing gases.

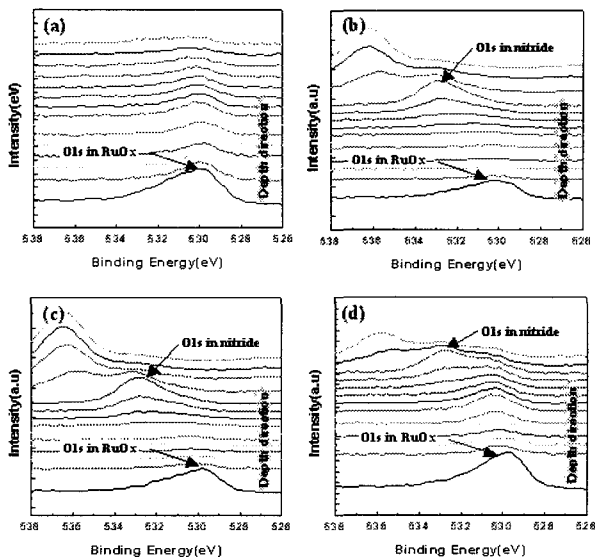


그림 8 열처리 가스에 따른 Ru 박막의 O1s XPS narrow scan 분석. (a) as deposited, (b) 아르곤 가스, (c) 질소 가스, (d) 암모니아 가스. O1s 스펙트럼에서, Ru/TiN 계면에 Ti-O 결합이 관찰되었다.

Fig. 8 O1s XPS narrow scan spectra of the Ru films annealed in various gases: (a) as deposited, (b) Ar gas, (c) N₂ gas and (d) NH₃ gas. In the O1s spectra, Ti-O bond was observed at the Ru/TiN interface.

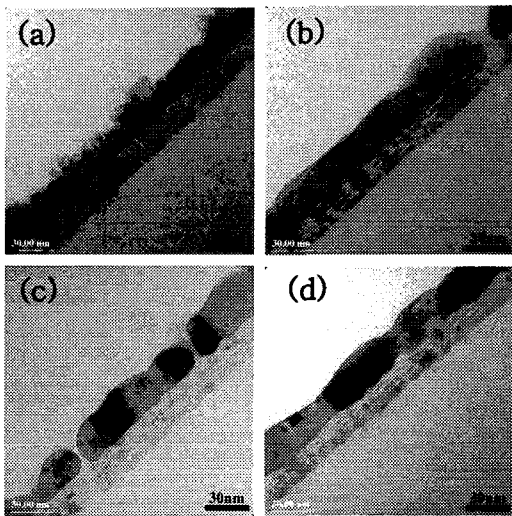


그림 9 열처리 가스에 따른 Ru 박막의 TEM 단면 관찰 사진. (a) as deposited, (b) 아르곤 가스, (c) 질소 가스, (d) 암모니아 가스. 아르곤 가스에서 열처리된 시편의 그림에서는 주상정 구조, 명확한 계면 그리고 안정된 형상이 관찰되었다. 질소나 암모니아 가스에서 열처리된 시편의 그림에서는 계면에 공공을 가지고 있었다.

Fig. 9 Cross-sectional TEM photographs of the Ru films annealed in various gases: (a) as deposited, (b) Ar gas, (c) N₂ gas and (d) NH₃. The image in Ar gas shows that the film has a columnar structure, clear interface and stable morphology. The images in N₂ gas and NH₃ gas show that the films have holes in the interface.

이 보이고, 표면 또한 매끄럽게 형성되어 있었다. 질소 분위기에서 열처리된 시편에서는 결정립들이 끊어져 있는 공공이 관찰되었으며, 그림 9(d)의 암모니아 분위기에서 열처리된 시편에서도 Ru와 TiN 계면에 공공이 형성되어 있는 것이 관찰되었다. 단면 관찰 상에서도 아르곤 분위기에서 열처리한 시편이 가장 양호한 것으로 관찰되었다. 250 °C에서 TiN 박막 위에 증착된 RuOx는 비정질로 형성되어 있다가 650 °C 열처리를 거치면서 결정립들이 주상정 구조로 성장하게 되고, 이때 분위기 가스로 사용되어진 질소 가스가 결정립계를 타고 TiN 계면으로 확산되어 들어가게 되며, 계면에서는 N₂가 형성되어 휘발되는 것으로 여겨진다. 이 휘발된 자리에 공공이 형성되어 결국 최종적으로 Ru 결정립들이 분리되고 결정립계가 확장되어 표면에서도 공공을 통해 TiN 층이 관찰된 것으로 생각되어 진다. Matsui[17]는 스퍼터링(sputtering) 방식으로 성장된 Ru 박막을 700 °C, 아르곤 분위기에서 열처리하면 Ru 박막이 주상정 구조로 성장하고, TiN 층과의 계면에 공공이 형성된다고 보고하였다. 본 실험의 TEM 단면관찰과 AES/XPS 성분분석을 통해 Ru 박막으로 N₂ 유입과 열처리 영향을 고려해 보면, 질소와 암모니아 분위기에서 열처리된 시편의 Ru/TiN 계면에서는 다음과 같은 반응이 일어났을 것으로 생각된다.

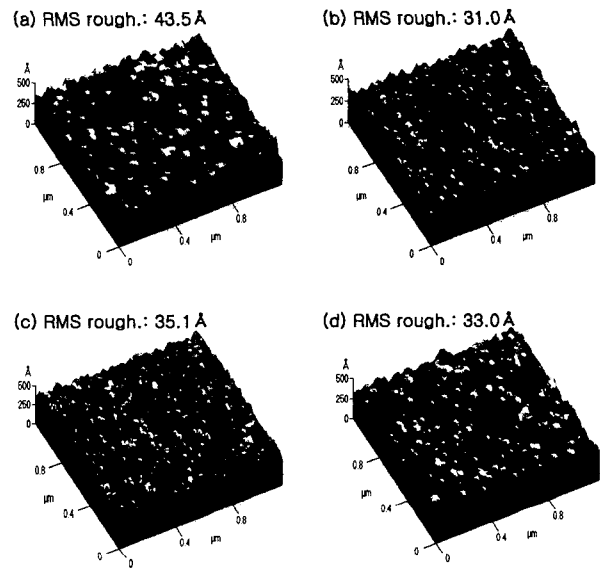
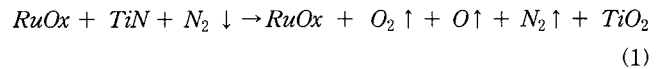


그림 10 열처리 가스에 따른 Ru 박막의 AFM 표면 형상 관찰. (a) as deposited, (b) 아르곤 가스, (c) 질소 가스, (d) 암모니아 가스. 열처리를 하지 않은 시편의 RMS 거칠기 값은 43.5 Å 이고, 아르곤 가스 열처리로 31.0 Å을 RMS 거칠기 값이 줄어들었는데, 이는 결정성 증가로 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 10 AFM surface images of the Ru films annealed in various gases: (a) as deposited, (b) Ar gas, (c) N₂ gas and (d) NH₃. The RMS roughness value of as deposited sample was 43.5 Å and the RMS value was decreased down to 31.0 Å in Ar gas probably due to the crystal growth.

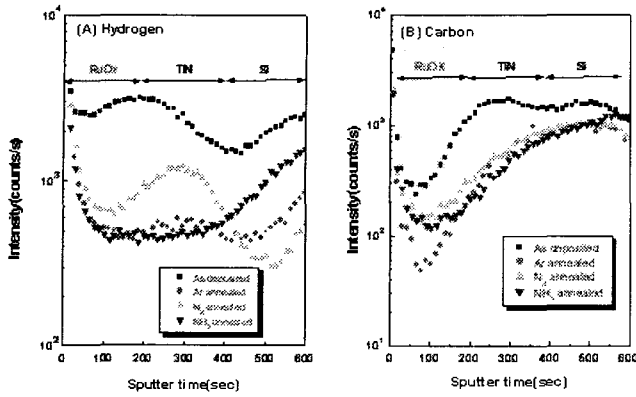


그림 11 열처리 가스에 따른 Ru/TiN/Si 구조내 수소와 탄소의 SIMS 깊이방향 분석. (A) 수소, (B) 탄소. 탄소와 수소는 열처리에 상관없이 Ru 박막내에서 관찰되었다. 열처리를 하지 않은 Ru 박막내 탄소와 수소의 세기는 열처리를 한 박막내에서 보다 더 크게 나타났다.

Fig. 11 SIMS hydrogen and carbon depth profiles within Ru/TiN/Si annealed in various gases: (A) hydrogen and (B) carbon. C and H were observed in the Ru films regardless of annealing treatment. Intensities of C and H in as deposited Ru film were larger than those in annealed films.

차세대 DRAM 캐패시터는 초 박막을 사용하기 때문에 부전극의 표면 거칠기 정도는 충전용량에 커다란 영향을 미치는 기본 물성으로 간주되고 있다. 이미 SEM/TEM 표면관찰에서 대략적인 표면 거칠기를 비교하였으나, 보다 정량적으로 비교/관찰하기 위해 AFM 분석을 실시하여 그림 10에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 시편은 RMS(root mean square) 거칠기 값이 43.5 Å으로 가장 거칠었고, 아르곤 분위기에서 열처리한 시편은 31.0 Å으로 가장 평탄한 것으로 관찰되었다. 질소와 암모니아 분위기 열처리 시편은 35.0 Å과 33.0 Å으로 거의 비슷한 값을 보이고 있다.

박막을 구성하는 원소는 결합특성과 전기적 특성에 가장 큰 영향을 미치게 된다. 특히 MOCVD 증착법으로 성장된 박막인 경우 전구체가 유기물인 관계로 탄소와 수소의 동정을 살피는 것은 물질특성을 관찰하는데 있어 반드시 평가되어야 할 항목이다. 그러나, AES와 XPS 분석에서 수소는 분석 원리 상 관찰되지 않는 미량 성분이고, 탄소 피크(peak)는 Ru 원소 피크와 겹치기 때문에 정확히 관찰되지 않는다. 따라서 수소와 탄소의 동정을 살피기 위해 SIMS 깊이방향 분석을 실시하여 그림 11에 나타내었다. 그림 11(A)에서 보면, 열처리를 하지 않은 시료 내의 수소는 박막 전 구간에 걸쳐 상당량 존재하는 것으로 관찰되었으며, 특히 질소 분위기에서 열처리된 Ru 시편 내에 존재하는 수소는 다른 시편에서 보다 상당히 많은 양이 존재하는 것으로 관찰되었다. 또한 그림 11(B)에서 탄소 원소를 살펴보면, 열처리를 하지 않은 시료에서는 탄소가 상당량 존재하고 있으며, 아르곤 분위기에서 열처리된 시료에서 가장 적게 존재하는 것으로 관찰되었다. 따라서 비저항에 영향을 주는 것으로 알려져 있는 수소나 탄소의 함량을 고려해 볼 때, 질소 열처리 분위기가 가장 좋지고

아르곤 열처리 분위기가 가장 양호한 것으로 관찰되었다. 양

4. 결 론

Ru(C₈H₁₃O₂)₃ 전구체와 liquid delivery MOCVD 방법을 이용하여 증착된 금속성 Ru 박막은 열처리 분위기 가스에 따라 그 특성이 변하고, 아르곤 분위기 열처리가 가장 좋은 박막 특성을 보였다. 아르곤 분위기에서 열처리된 시편의 비저항은 26.35 μΩ-cm로 가장 낮게 측정되었으며, 비저항에 영향을 주는 수소와 탄소가 가장 적게 포함되어 있었으며, 질소 분위기에서는 표면에서도 하지의 TiN이 검출될 정도로 다공성 Ru 박막으로 형성되어 있었다. 구조적인 측면에서 아르곤 분위기에서 열처리된 시편이 가장 조밀하고 양호한 계면과 주성장 결정립을 가지고 있음이 관찰되었다. 질소 분위기에서 열처리된 박막은 다공성을 나타내면서 Ru/TiN 계면에서도 공공이 형성되어 있었는데, 이는 계면에서 TiN 층의 Ti 원소 산화로 인해 잔존하게 되는 질소와 열처리 시 결정립계를 타고 내려간 질소가 서로 결합하게 될 가능성이 많아 가스 상태인 N₂가 형성/휘발되어 공공이 생긴 것으로 생각되며, 이들 공공은 Ru/TiN 계면 접착력을 저하시키는 주된 요인으로 작용할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] S. Bhaskar, S. B. Majumder, P. S. Dopal, R. S. Katiyar and S. B. Krupanidhi, "Structural and electrical characteristics of Pb_{0.90}La_{0.15}TiO₃ thin films on different bottom electrodes", J. Appl. Phys., vol. 89, no. 10, pp. 5637-5643, May 2001.
- [2] T. Suzuki, Y. Nishi and M. Fujimoto, "Effect of Nonstoichiometry on Microstructure of Epitaxially Grown BaTiO₃ Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 39, no. 10, pp. 5970-5976, October 2000.
- [3] S. M. Zanetti, P. R. Bueno, E. Leite, E. Longo and J. A. Varela, "Ferroelectric and microstructural characteristics of SrBi₂Ta₂O₉ thin films crystallized by the rapid thermal annealing process", J. Appl. Phys., vol. 89, no. 6, pp. 3416-3419, March 2001.
- [4] D. P. Vijay, S. B. Desu and W. Pan, "Reactive Ion Etching of Lead Zirconate Titanate(PZT) Thin Film Capacitors", J. Electrochem. Soc., vol. 140, no. 9, pp. 2635-2639, September 1993.
- [5] J. H. Ahn, W. Y. Choi, W. J. Lee and H. G. Kim, "Annealing of RuO₂ and Ru Bottom Electrodes and Its Effects on the Electrical Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37, no. 1, pp. 284-289, January 1998.
- [6] Y. Kaga, Y. Abe, M. Kawamura and K. Sasaki, "Thermal Stability of RuO₂ Thin Films and Effects of Annealing Ambient on Their Reduction Process", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 38, no. 6A, pp. 3689-3692, June 1999.
- [7] A. Tsuzumitani, Y. Okuno, J. Shibata, T. Shimizu, K. Yamamoto and Y. Mori, "Extendibility of Ta₂O₅

Metal-Insulator-Metal Capacitor Using Ru Electrode", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 39, no. 4B, pp. 2073-2077, April 2000.

- [8] S. E. Park, H. M. Kim, K. B. Kim and S. H. Min, "Metallorganic Chemical Vapor Deposition of Ru and RuO₂ Using Ruthenocene Precursor and Oxygen Gas", J. Electrochem. Soc., vol. 147, no. 1, pp. 203-209, 2000.
- [9] S. Y. Kang, K. H. Choi, S. K. Lee, C. S. Hwang and H. H. Kim, "Thermodynamic Calculations and Metallorganic Chemical Vapor Deposition of Ruthenium Thin Films Using Bis(ethyl- π -cyclopentadienyl)Ru for Memory Applications", J. Electrochem. Soc., vol. 147, no. 3, pp. 1161-1167, 2000.
- [10] Y. C. Choi and B. S. Lee, "Properties of Ru and RuO₂ Thin Films Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 38, no. 8, pp. 4876-4880, August 1999.
- [11] K. W. Kim, N. S. Kim, Y. S. Kim, I. S. Choi, H. J. Kim, J. C. Park and S. Y. Lee, "Fabrication and Characterization of Ru Thin Films Prepared by Liquid Delivery Metal-Organic Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 41, no. 2A, pp. 820-825, February 2002.
- [12] A. Grill, W. Kane, J. Viggiano, M. Brady and R. Laibowitz, "Base electrodes for high dielectric constant oxide materials in silicon technology", J. Mater. Res., vol. 7, no. 12, pp. 3260-3265, December 1992.
- [13] S. Yamamichi, P-Y. Leasaicherre, H. Yamaguchi, K. Takemura, S. Sone, H. Yabuta, K. Sato, T. Tamura, K. Nakajima, S. Ohnishi, K. Tokashiki, Y. Hayashi, Y. Kato, Y. Miyasaka, M. Yoshida and H. One, "An ECR MOCVD (Ba,Sr)TiO₃ based stacked capacitor technology with RuO₂/Ru/TiN/TiSix storage nodes for Gbit-scale DRAMs", IEDM 95, pp. 119-122, 1995.
- [14] J. G. Lee, Y. T. Kim, S. K. Min and S. H. Choh, "Effects of excess oxygen on the properties of reactively sputtered RuOx thin films", J. Appl. Phys., vol. 77, no. 10, pp. 5473-5475, May 1995.
- [15] T. Aoyama, M. Kiyotoshi, S. Yamazaki and K. Eguchi, "Chemical Vapor Deposition of Ru and Its Application in (Ba,Sr)TiO₃ Capacitors for Future Dynamic Random Access Memories", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 38, no. 4B, pp. 2194-2199, April 1999.
- [16] M. Hiratani, Y. Matsui, K. Imagawa and S. Kimura, "Hydrogen Reduction Properties of RuO₂ Electrodes", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 38, no. 11A, pp. L1275-L1277, November 1999.
- [17] Y. Matsui, M. Hiratani and S. Kimura, "Thermal Stability of a RuO₂ Electrode Prepared by DC Reactive Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 39, no. 1, pp. 256-263, January 2000.

저 자 소 개



김 경 원 (金京元)

1966년 2월 6일 생. 1992년 인하대 응용물리학과 졸업. 1995년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 2001년 충북대 반도체공학과 박사과정 수료. 1995년~현재 하이닉스반도체 메모리연구소 선임연구원. 관심분야 : DRAM, 박막제조공정, 재료특성평가.
Tel : 043-270-4657

E-mail : kyoungwon.kim@hynix.com



김 남 수 (金南帥)

1954년 1월 21일 생. 1977년 서울대 물리학과 졸업. 1984년 Univ. of Connecticut 대학원 물리학과 졸업(석사). 1988년 동 대학원 물리학과 졸업 (이박). 1988년~1991년 현대전자 반도체 연구소. 1992

년~현재 충북대학 전기전자 및 컴퓨터공학부 부교수
Tel : 043-261-2298

E-mail : nsk@cbucc.chungbuk.ac.kr



최 일 상 (崔日相)

1965년 2월 26일 생. 1989년 연세대 물리학과 졸업. 1992년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1997년 동 대학원 물리학과 졸업(이박). 1997년~현재 하이닉스반도체 메모리연구소 선임연구원. 관심분야 :

DRAM, 박막제조공정, 재료특성평가.

Tel : 043-270-4658

E-mail : ilsang.choi@hynix.com



김 호 정 (金虎正)

1965년 10월 4일 생. 1990년 고려대 재료공학과 졸업. 1992년 동 대학원 재료공학과 졸업(석사). 1990년~현재 하이닉스반도체 메모리연구소 선임연구원. 관심분야 :

반도체 소자 및 공정의 물성 분석 및 평가.

Tel : 031-639-5056

E-mail : hojeong.kim@hynix.com



박 주 철 (朴柱哲)

1963년 8월 16일 생. 1986년 인하대 무기재료과 졸업. 1988년 동 대학원 요업공학과 졸업(석사). 1994년 ASU 대학원 재료공학과 졸업(공학). 1994년~현재 하이닉스반도체 메모리연구소 책임연구원. 관심

분야 : DRAM, 박막제조공정, 재료특성평가.

Tel : 043-270-4641

E-mail : jucheol.park@hynix.com