

## Rf 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 RuO<sub>2</sub> 박막의 미세구조 및 계면반응 특성분석

배준철, 박찬경

포항공과대학교 재료금속공학과

### 1. 서 론

RuO<sub>2</sub>는 RhO<sub>2</sub>, OsO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>와 같은 Platinum group의 산화물처럼 metallic conductivity (Bulk:  $35.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  at 298K)를 나타내며, rutile 구조를 가지고 있다. 그리고 RuO<sub>2</sub>는 고온에서도 안정한 유일한 Ru의 산화물이며 내부식성도 우수하다. 박막으로 성장할 경우에도 증착 방법이나 증착 조건에 따라 다르지만 대체로  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 매우 낮은 비저항값을 가지고 확산 방지 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

RuO<sub>2</sub> 박막의 문제점으로는 첫째, 산화속도가 느려 증착조건에 많은 제약을 가지고 있으며, 둘째, 산소 분위기에서 열처리를 할 때 휘발성이 강한 RuO<sub>3</sub>나 RuO<sub>4</sub>가 형성되 박막의 특성이 악화될 뿐만 아니라 진공분위기에서는 쉽게 Ru 금속으로 환원되는 문제점도 가지고 있다. 그러나 이러한 반응을 증착조건에 따른 RuO<sub>2</sub> 박막의 특성 변화와 연관시켜 설명하는 연구는 아직까지 이뤄지고 있지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 증착조건에 따른 다른 특성을 가지는 RuO<sub>2</sub> 박막을 산소, 진공 분위기 열처리를 하고 이에 따른 산화, 환원반응과의 연관관계를 알아보았다.

### 2. 실험 방법

RuO<sub>2</sub> 박막은 Rf 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 증착하였다. 사용한 타겟은 3" 직경에 99.9% 순도의 Ru 타겟을 사용하였다. 사용한 증착 변수로는 기판 온도와 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비를 사용하였다. 열처리는 산소 분위기 및 진공 분위기에서 하였으며 산소 분위기에서는 500에서 800℃, 진공 분위기에서는 400에서 700℃의 온도 범위에서 10분간 하였다. 상 분석은 XRD를 이용하였으며 Four-point probe로 면 저항을 측정하였다. 그리고 열처리 후, 성분 분석은 XPS를 이용하였으며 미세 구조 변화는 TEM을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)비를 10%로 작업 압력을 3mTorr로 고정시키고 기판 온도만을 100에서

400℃로 변화시켰을 경우, 100℃에서 증착된 RuO<sub>2</sub> 박막은 (110)면으로 강하게 우선 성장하였으며 기판 온도가 증가함에 따라 (110)면의 피크 강도는 떨어지고 400℃에서는 (101)면의 피크가 나타났다. 그리고 면저항값은 기판 온도가 증가함에 따라 서서히 감소하였으나 크게 변하지는 않았다(Fig. 1) Fig. 2에는 기판 온도를 400℃로 작업 압력을 3mTorr로 고정시키고 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)비만을 10에서 50%까지 변화시키면서 증착한 RuO<sub>2</sub> 박막에 관한 XRD와 면저항 값을 나타내었다. O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)비가 증가함에 따라 30%까지는 (101)피크가 강해졌지만 40%이상에서는 결정화가 급격히 악화되었다. 그리고 면저항값도 40%에서부터 급격히 증가하였다.

100℃/10% O<sub>2</sub>/3mTorr(이하 ro113m)와 400℃/20% O<sub>2</sub>/3mTorr(이하 ro423m)하에서 증착된 RuO<sub>2</sub> 박막을 산소, 진공 분위기 열처리를 하였다. ro113m와 ro423m 모두 XRD 분석에서는 같은 경향을 보였다. 산소 분위기 열처리 후에는 어떠한 반응 생성상도 확인되지 않았으며, 진공 분위기 열처리 후에는 500℃ 열처리부터 RuO<sub>2</sub>의 환원 반응에 의해 표면에 Ru가 생기기 시작하였지만 700℃ 열처리 후에도 내부는 여전히 RuO<sub>2</sub>로 존재하였다. 그러나 산소 분위기 열처리 후의 면저항값 측정에서는 다른 양상을 보였는데, ro113m은 800℃ 열처리 후에도 면저항값이 크게 변하지 않았지만 ro423m은 800℃ 열처리 후 면저항값이 급격히 증가하였다. 이것은 Ru와 산소가 공존하는 (110)면으로 우선 성장하는 것이 Ru와 산소가 각각 다른 따로 존재하는 (101)면으로 우선 성장하는 것보다 더 열적으로 안정함을 나타내주는 것으로 TEM 분석에서도 같은 결과가 나왔다(Fig. 3, 4). Fig. 3와 Fig. 4에 나타나 있듯이 ro113m은 800℃ 열처리 후에도 갓 증착되었을 때의 columnar 구조를 유지하고 있었지만, ro423m은 산소 분위기 열처리 후, 막의 일부가 없어졌다. 이것은 갓 증착 시, (101) 면으로 성장한 부분에서 RuO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = RuO<sub>4</sub>의 반응에 의해 막이 날아갔기 때문으로 판단된다.

그리고 산소 분위기 800℃ 열처리 후의 ro113m의 depth profile을 통해 800℃ 열처리 후에는 실리콘의 out-diffusion이 일어남을 알 수 있었다. 따라서 실리콘의 out-diffusion을 막을 확산방지막의 개발이 필요함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

기판 온도가 증가함에 따라 (101)면으로 우선 성장하려는 경향이 보였으며, 산소, 진공 분위기 열처리를 통해서 (101)면으로 우선 성장하는 것보다는 (110)면으로 우선 성장하는 것이 바람직함을 알 수 있었다. 이것은 Ru와 산소가 공존하는 면으로 우선 성장하는 것이 바람직함을 나타내 주는 것이다.

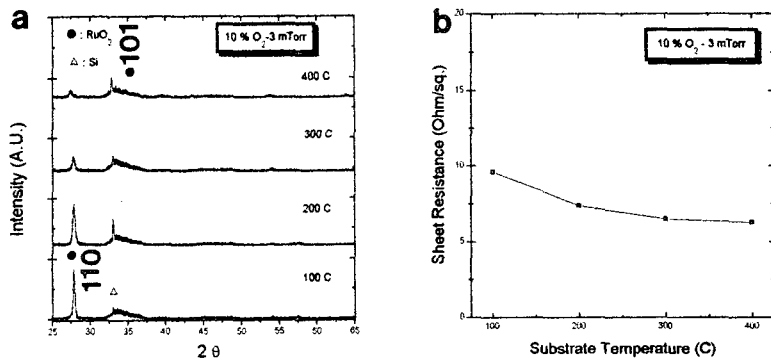


Fig. 1 (a) XRD and (b) sheet resistance of RuO<sub>2</sub> thin film, which was deposited at various temperatures with 10% O<sub>2</sub>-3mTorr

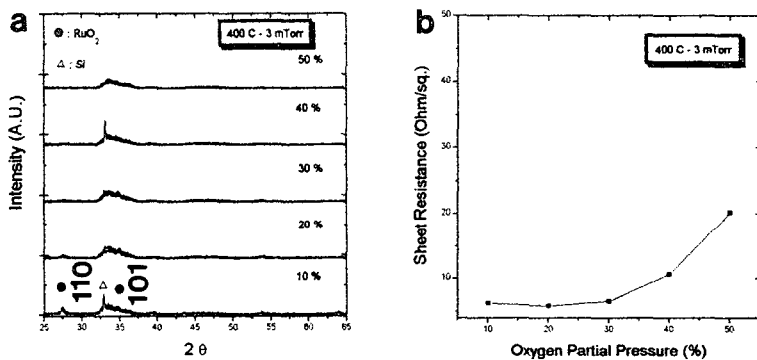


Fig. (a) XRD and (b) sheet resistance of RuO<sub>2</sub> thin film, which was deposited with various O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) at 400°C-3mTorr

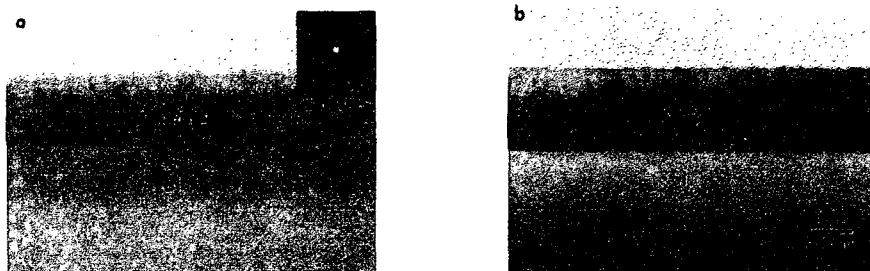


Fig. 3 TEM micrographs and micro diffractions of  $\text{RuO}_2$  thin film. (a) as-dep.(ro113m) and (b) annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 10 min. in  $\text{O}_2$  atmosphere



Fig. 4 TEM micrographs and micro diffractions of  $\text{RuO}_2$  thin film. (a) as-dep.(ro423m) and (b) annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 10 min. in  $\text{O}_2$  atmosphere