

RuO₂ 박막의 산소 분위기 열처리시 열적 안정성에 관한 연구

오상호 · 박찬경 · 백홍구*

포항공과대학교 재료금속공학과

*연세대학교 금속공학과

Thermal Stability of RuO₂ Thin Film Annealed at High Temperature in Oxygen Atmosphere

S.H. Oh, C.G. Park and H.K. Baik

Dept. of Materials Science and Engineering Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784

*Dept. of Metals, Yonsei University, Seoul 120-749

(1998년 6월 15일 받음, 1998년 10월 16일 최종수정본 받음)

초 록 Rf 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 RuO₂ 박막을 Si 및 Ru/Si 기판 위에 증착한 뒤 산소 분위기(1atm)에서 열처리를 하여 RuO₂ 박막의 열적 안정성 및 확산방지 특성을 연구하였다. RuO₂ 박막은 산소 분위기 700°C에서 10분까지 안정하여, 산소와 실리콘에 대한 우수한 확산방지 특성을 나타내었다. 750°C 열처리시, 우선 성장 방위에 관계없이 RuO₂ 박막 표면 및 내부에서 휘발 반응이 일어남과 동시에 확산방지 특성은 저하되었다. 그러나 800°C 열처리 시에는 750°C 열처리와는 다른 미세구조를 나타내었다. 이러한 열처리 온도에 따른 휘발반응에는 RuO₂의 표면 결합구조인 RuO₃와 증착시 박막내 함유된 과잉산소에 의한 결합구조가 영향을 주는 것으로 판단된다.

Abstract RuO₂ thin films were deposited on Si and Ru/Si substrates by rf magnetron reactive sputtering and annealed in oxygen atmosphere(1atm) to investigate their thermal stability and diffusion barrier property. RuO₂ thin films were thermally stable up to 700°C for 10min. in oxygen atmosphere and showed excellent barrier property against the interdiffusion of silicon and oxygen. After annealing at 750°C, however, volatilization to higher oxide occurred at the surface and inside of RuO₂ thin film and diffusion barrier property was also deteriorated. When annealed at 800°C, RuO₂ thin film showed a different microstructure from that of RuO₂ thin film annealed at 750°C. It is likely that surface defect structure of RuO₂, RuO₃, and excess oxygen had an influence on the mode of volatilization with increasing annealing temperature.

1. 서 론

RuO₂는 산화물임에도 불구하고 금속성 전기 전도도를 가지며, 열적 안정성이 뛰어난 뿐만 아니라, 그 자체로서 우수한 확산방지 특성을 나타낸다.^{1,2)} 이러한 독특한 특성으로 인해 RuO₂를 반도체 소자에 적용하기 위한 연구가 이루어져 왔으며, 초기 연구는 Al을 대신할 금속배선^{1,2)} 및 Al/Si에 대한 확산장벽³⁾의 목적으로 시작되었다. 최근에는 DRAM의 집적도가 증가함에 따라 BST 및 PZT 등의 새로운 고유전 산화물을 DRAM capacitor의 유전체로 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어졌고, 이에 필수적으로 요구되는 하부전극으로서 Pt와 더불어 RuO₂를 적용하기 위한 연구가 주류를 이루고 있다. 특히 RuO₂는 산소와 반응하여 휘발성이 강한 RuO₃나 RuO₄를 형성할 수 있으므로 O₂ plasma에 의한 전식식각이 가능하여 화학적으로 안정한 귀금속인 Pt에 비해 큰 장점을 가지고 있다.^{4,5)}

이와 더불어 RuO₂/Ru 전극 구조는 반응성 스퍼터링법으로 RuO₂를 직접 Si 기판 위에 증착할 경우, Si 기판이 산소 분위기에 노출되어 RuO₂와의 계면에 SiO₂가 형성되므로 이를 방지하여 전기적 특성을 향상시키고자 도입되었다.

또한 RuO₂/Ru 이중박막은 후속 열처리 공정에서 RuO₂ 단일막에 비해 우수한 확산방지 특성을 나타내었다.^{6~8)} 특히 Ru는 Ta, Ti와는 달리 그 산화물(RuO₃)이 전기 전도성이 우수하다는 이점을 가져 산소에 대한 확산방지막(oxidation barrier)을 고려할 필요가 없다고 보고되고 있다.⁶⁾

하부전극은 고유전 산화물(BST, PZT)의 증착 및 후속 열처리 공정에서 고온의 산화성 분위기에 노출되므로, 하부전극의 열적 안정성 및 확산방지 특성은 Gbit DRAM capacitor 형성 기술에서 반드시 해결되어야 할 문제 중 하나이다. 그러나 지금까지 RuO₂ 박막의 확산방지 특성은 Ar, N₂ 등의 불활성(inert) 분위기에서 평가되어 왔으며 실제 공정에서 노출되는 산소 분위기에서는 아직까지 체계적인 연구가 이루어지고 있지 않은 실정이다.^{6,7)} 특히 집적도가 더욱 증가함에 따라 이에 요구되는 전기적 특성을 만족시키기 위한 열처리 온도 및 시간은 증가할 것이므로, RuO₂ 전극의 열처리 특성, 특히 열적 안정성의 파괴 기구 및 이에 영향을 주는 인자에 대한 연구는 반드시 선행되어야 한다.

본 실험에서는 rf 반응성 스퍼터링법으로 RuO₂ 박막을 증착한 뒤, 산소 분위기 열처리를 통해 RuO₂ 박막의 확산방지 특성 및 열적 안정성을 연구하고자 하였다. 이를 위해

열처리에 따른 각 원소의 확산 거동 및 표면 결합 상태 분석 등의 분광학적 방법과 TEM을 통한 미세구조 관찰 및 상 분석, 성분 분석을 병행하여 확산방지 특성과 열적 안정성과의 관계, 그리고 열적 안정성의 저하를 가져오는 반응 및 이에 영향을 주는 인자에 대해 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

RuO₂ 박막은 직경 3"의 Ru 금속 타겟(99.9%)을 이용하여 rf 마그네트론(반응성) 스퍼터링법으로 증착하였다. 기판으로는 p-type (100) Si wafer를 이용하여 1.8×1.8 cm²로 자른 뒤 아세톤, 메탄올, 2%HF 순서로 세척하였다. 증착 전 반응기내 초기진공은 4×10⁻⁶ Torr 이하로 유지하였으며, Si 기판 위에 남아 있을 수 있는 자연 산화막을 제거하기 위해서 dc sputtering법으로 기판 에칭을 10분간 하였다. 박막 증착을 위해 반응기내 작업압력을 3mTorr로 유지하였으며, RuO₂ 증착시 산소분압비(O₂/(Ar+O₂))는 10%로, 기판 가열 온도는 100℃와 300℃로 하였다. 반응기내 증착 조건을 만족시킨 후 증착에 앞서 타겟 pre-sputtering을 20분간 하였다. rf 인가전력은 100W로 일정하게 유지하였다. RuO₂ 박막의 두께는 단일막의 경우 약 1000 Å, RuO₂/Ru 이중막의 경우에는 약 2000 Å로 증착하였다. Ru 박막은 기판과의 접합력을 높이기 위해 기판온도 500℃에서 Ar을 스퍼터링 가스로 작업압력 3mTorr에서 약 1000 Å의 두께로 증착하였다.

증착된 박막의 열적 안정성 및 확산방지 특성을 연구하기 위해 급속 열처리(RTA; Rapid Thermal Annealing) 장치를 이용하여 열처리를 하였다. 열처리 전 rotary pump로 챔버 내의 불순물을 제거하였고, 산소를 분당 1 liter씩 흘려주며 챔버 내부의 압력을 약 1atm으로 유지시킨 후 600, 700, 750, 800℃에서 각각 10분간 열처리하였다.

열처리한 RuO₂ 박막의 상 확인 및 결정성을 평가하기 위해 conventional X-ray diffractometer (XRD, Cu Kα λ = 1.541 Å)를 이용하여 θ-2θ scan mode로 분석하였다. 면저항 값은 4-point probe를 이용하여 1mA에서의 전압(mV)을 측정하여 계산하였다. 각 증착한 시편과 열처리한 시편의 길이 방향에 따른 각 원소의 분포 및 확산 거동을 조사하기 위해 AES(Auger Electron Spectroscopy) depth profile 분석을 행하였다.

RuO₂ 박막 표면에서의 Ru와 O의 화학적 결합 상태는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 방출되는 광전자의 운동에너지를 정확히 측정하기 위해 표면에 존재하는 탄소의 광전자 에너지를 기준 삼아 측정하여 보정하였으며, 이후 Ar 스퍼터링을 통하여 표면에 존재하는 탄소 오염층을 제거한 뒤 Ru3d_(5/2, 3/2)와 O1s 에너지 영역에서 narrow scan하여 deconvolution하였다.

박막내의 산소 정량비는 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy)분석을 통해 얻은 스펙트럼을 Rump 시뮬레이션을 이용하여 계산하였다.

열처리에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위해 표면

SEM 분석과 단면 TEM 분석을 하였다. 단면 시편 제작 과정 중 시편 표면을 보호하기 위해 시편에 따라 표면 보호층으로 SiO₂를 증착하였다. 미소회절 패턴(micro-diffraction pattern)분석으로 미소 영역에서 상(phase)을 확인하였고, SAD(Selected Area Diffraction) 패턴으로 박막의 우선 성장방위와 결정성을 분석하였다. 또한 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)로 박막 내 포함된 각 원소를 정성 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리에 따른 RuO₂ 박막의 XRD 패턴과 비저항 값을 각각 그림 1과 그림 2에 나타내었다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 Si 기판 위에 기판온도 100℃에서 증착된 RuO₂ 박막은 (110) 우선 배향을 나타내었고, 300℃에서 증착된 RuO₂ 박막은 (200) 우선 배향을 나타내었다. RuO₂는 tetragonal rutile 구조를 가지며 단위포 내 최밀충진면은 (110) 면이고, (200) 면은 Ru 원자와 산소 원자가 교대로 적층된 구조를 가진다. 기판온도가 100℃일 경우에는 표면에 에너지를 낮추기 위해 최밀충진면인 (110) 우선 배향으로 성장하지만, 동일한 증착 속도에서 기판온도(300℃)의 증가는 부착 원자들의 표면이동도(adatom mobility)를 증가시켜 ledge density가 큰 덜 조밀한 면으로 성장하게 된다.^{9,10)} 여기서 주목할 점은 양이온과 음이온이 서로 다른 표면 이동도의 증가를 보이는데, 박막의 우선 배향성은 이

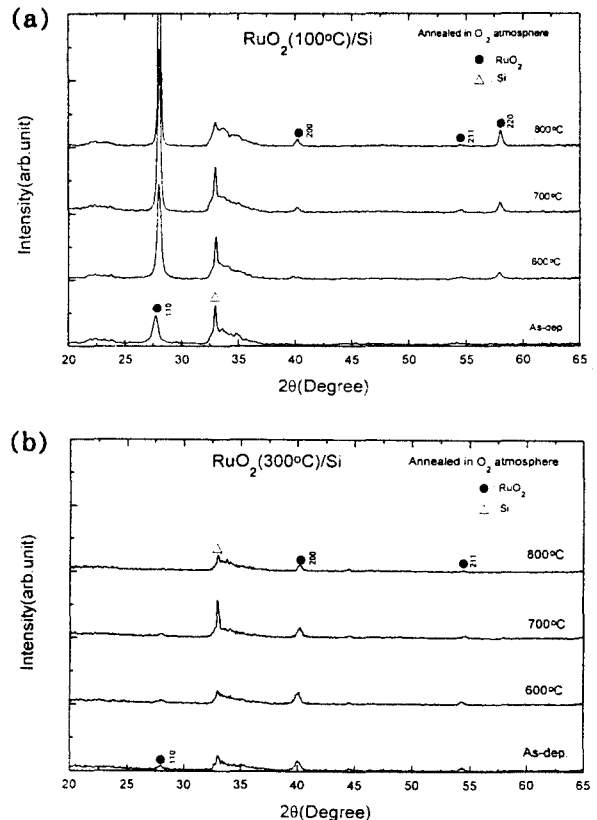


Fig. 1. XRD patterns of RuO₂ thin films deposited at (a) 100℃ and (b) 300℃ on Si substrate and annealed for 10 min. in O₂ atmosphere at temperatures from 600 to 800℃.

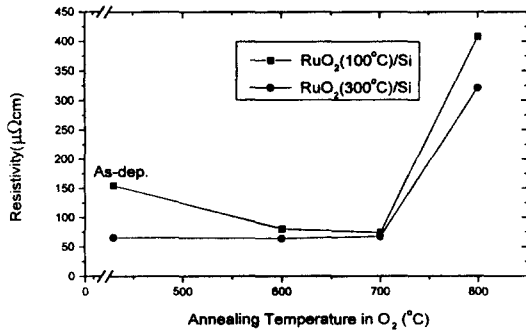


Fig. 2. Resistivity of RuO₂ thin films deposited at 100 and 300°C on Si substrate and annealed for 10 min. in O₂ atmosphere at temperatures from 600 to 800°C.

들 중에서 우선적으로 규칙적인 배열을 하는 이온의 배열 구조에 의해서 결정될 것으로 판단된다.¹⁰⁾ RuO₂의 결정구조를 살펴보면 RuO₂의 (h00) 면은 rutile 구조 내에서 변형된 bcc 구조를 갖는 산소 sublattice의 최밀면인 (hk0) 면과 거의 평행하다. 따라서 기판온도가 증가함에 따라 질량이 상대적으로 작은 산소 이온의 표면이동도가 Ru 이온보다 더 커져 산소 sublattice가 (110) 우선 배향성을 형성하게 되면 이때 형성되는 RuO₂ 박막은 구조적으로 (200) 우선 배향성을 가질 수 있다.

각기 다른 기판온도에서 증착된 박막을 열처리한 경우, 열처리 온도에 따라 각각의 시편은 서로 다른 회절선의 변화를 나타내었다. 기판온도 100°C에서 증착된 RuO₂ 박막의 (110) 회절선은 열처리 온도가 800°C까지 증가함에 따라 sharp해지고, 회절강도 또한 증가하였다. 그러나 300°C에서 증착된 RuO₂ 박막의 (200) 회절선은 열처리 온도가 증가함에 따라 큰 변화를 나타내지 않았으며 증착 당시와 동일하게 유지되었다.

열처리에 따른 비저항 값(그림 2)의 변화를 살펴보면, 100°C에서 증착된 RuO₂ 박막의 비저항 값은 300°C에서 증착한 시편에 비해 더 컸으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하여 700°C에서는 300°C에서 증착한 RuO₂ 박막의 비저항 값과 비슷해졌다($\rho \sim 65 \mu\Omega \text{cm}$). 이와 달리 300°C에서 증착된 RuO₂ 박막의 비저항 값은, 700°C까지는 큰 변화없이 증착 당시와 동일하게 유지되었다.

Lee 등¹¹⁾은 산소 분위기 열처리에 따른 RuO₂ 박막의 비저항을 측정하였으며, 그 결과 500°C 이하의 온도에서 비저항의 감소는 결정성 향상 및 점결합 제거에 의한 박막의 치밀화에 기인하며, 500°C 이상의 온도에서는 결정립 성장에 의한 결정립계 감소에 기인한다고 보고하였다. 100°C에서 증착한 RuO₂ 박막의 경우, 열처리 온도가 증가함에 따라 (110) 회절선이 sharp해지고 회절 강도가 증가한 것, 그리고 700°C까지 비저항 값이 감소한 것은 결정립 성장으로 인한 현상으로 판단할 수 있으며, 이것은 Lee 등의 결과와 일치한다. 이에 반해 300°C에서 증착된 RuO₂ 박막의 XRD 회절선과 비저항 값은 700°C 열처리까지 큰 변화없이 일정하게 유지되었으며, 이로부터 열처리에 따른 결정립 성장은 크게 일어나지 않았음을 예측할 수 있다.

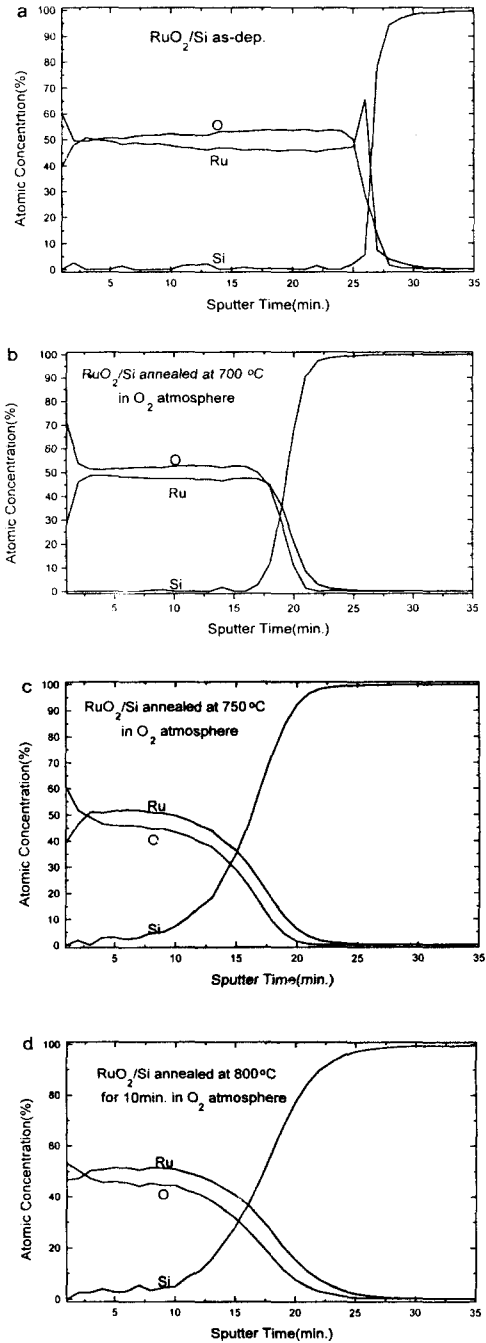


Fig. 3. AES depth profiles of RuO₂ thin films deposited at 100°C. (a) as-dep. and annealed at (b) 700°C, (c) 750°C, (d) 800°C for 10 min. in O₂ atmosphere.

증착온도에 상관없이 열처리 온도 800°C에서는 비저항 값이 모두 급격히 증가하여, 결정립 성장 이외에 전기적 특성을 악화시키는 어떠한 반응이 일어났음을 예측할 수 있다. 그러나 XRD 패턴상으로는 표면 및 계면반응에 의한 어떠한 반응상-Ru metal, higher Ru oxide, Ru silicide-의 형성도 관찰되지 않았다.

AES 깊이 방향(depth profile) 분석 결과, 100°C에서 증착된 RuO₂ 박막의 경우 기판과의 계면에서 산소 결핍층이 관찰되었다(그림 3(a)). 이것은 앞서 언급한 바와 같이

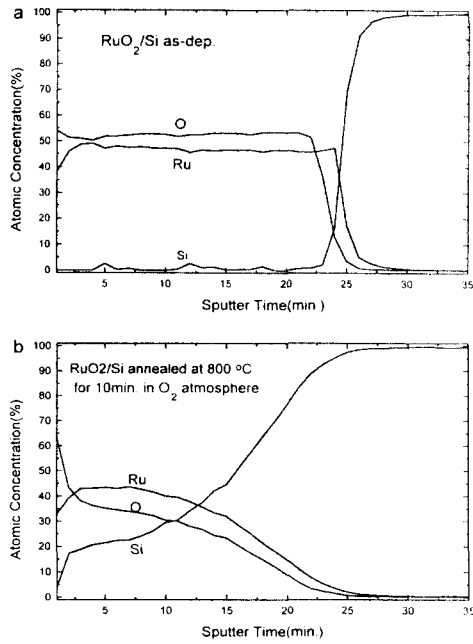


Fig. 4. AES depth profiles of RuO₂ thin films deposited at 300 °C. (a) as-dep. and annealed at (b) 800 °C for 10 min. in O₂ atmosphere.

기판온도가 낮을 경우에는 산소의 표면이동도가 낮아 증착 초기에 산소의 탈착 (desorption) 또는 증발 (evaporation)

이 우세하게 일어난 것으로 보이며, 기판온도가 300 °C로 증가하여 산소 이온의 표면이동도가 증가하게 되면 이러한 산소 결핍층은 감소하는 것으로 판단된다(그림 4). 갓 증착된 RuO₂ 박막내 각 원소들은 박막의 두께 방향으로 균일하게 분포하였으며, 700 °C 열처리까지 안정하게 유지되어 외부 산소 및 기판 실리콘 원자에 대해 우수한 확산방지 특성을 나타내었다. 그러나 750 °C 열처리부터는 실리콘 원자와 외부 산소의 박막 내로의 확산이 일어나 확산방지 특성이 저하되었음을 알 수 있다.

AES 깊이 방향 분석 결과를 자세히 살펴보면, 갓 증착한 시편과 열처리한 시편 모두 박막 내부보다는 표면 가까이 산소의 양이 과다하게 존재함을 알 수 있다. 이렇게 표면에 과다하게 존재하는 산소의 화학적 결합상태에 대한 정보를 얻기 위해 XPS 분석을 하였다. Ru3d_{3/2}, Ru3d_{5/2} 광전자와 O1s 광전자의 결합에너지 영역을 narrow scan 하여 스펙트럼을 얻은 후, 비대칭성을 deconvolution하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. Deconvolution 과정에서 RuO₂의 Ru3d_{3/2}와 Ru3d_{5/2} 피크의 위치는 이론치인 약 4.1eV의 에너지 차이를 유지하도록 하였으며, 그림 5(a), (b), (c)에서 각각 3, 1에너지 피크에 해당한다. RuO₂의 Ru3d_{3/2} 피크는 C1s 피크와 일치하므로(~284eV) 표면의 탄소 오염층은 Ru3d_{3/2}와 Ru3d_{5/2} 피크의 상대적인 면적비가 RuO₂의 이론치인 1.5에 가까워지도록

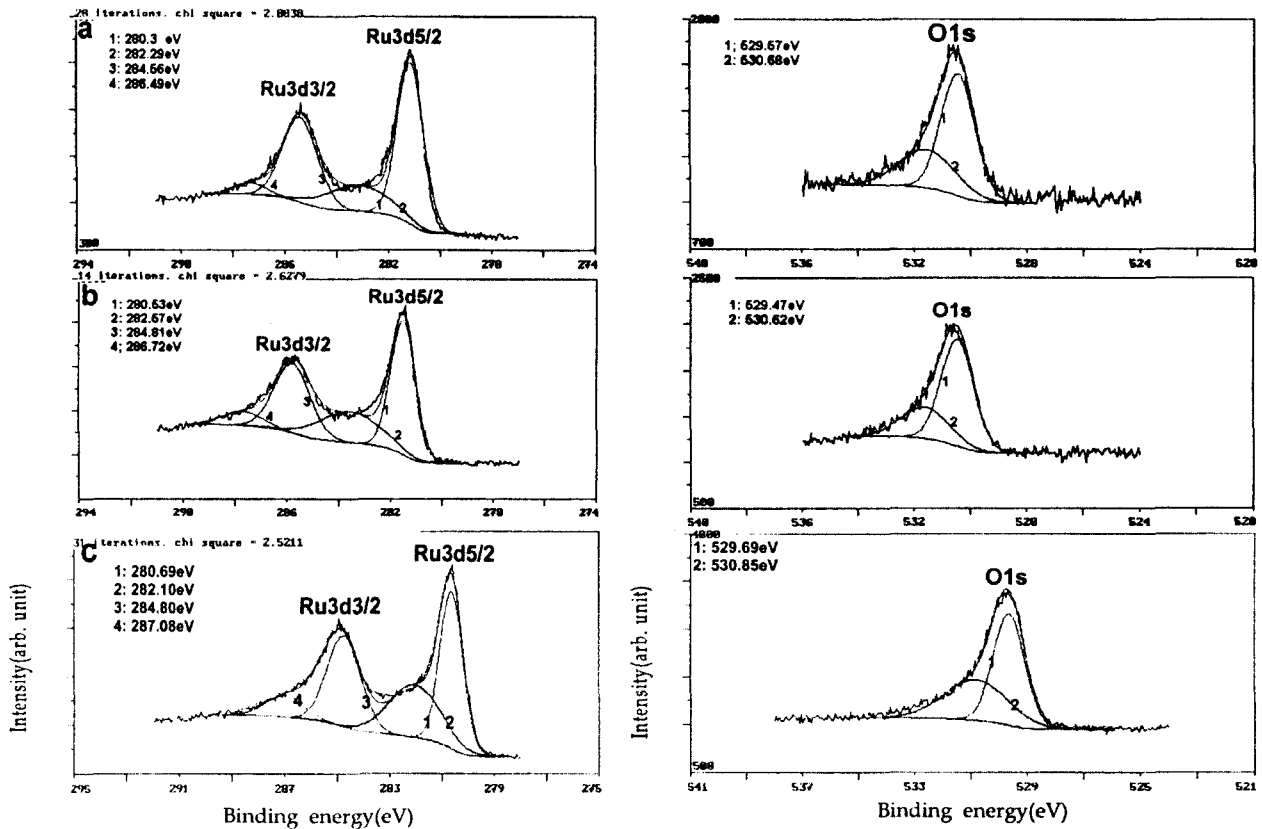


Fig. 5. Deconvoluted XPS spectra for Ru 3d and O 1s in the surfaces of RuO₂ thin films which are deposited at 100 °C on (a) Si, (b) Ru/Si substrate and (c) is that of RuO₂ thin film deposited at 300 °C on Si substrate.

Table 1. Binding energies(eV) of Ru-Oxygen system.^{12~14}

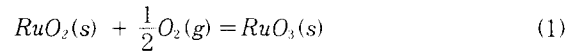
	Ru3d		O1s
	5/2	3/2	
RuO ₂	280.75	284.84	529.4
RuO ₃	282.5	286.7	530.7
RuO ₄	283.3	-	-

록 Ar 스퍼터링을 하여 제거하였다. 그 결과 기판 (Si, Ru/Si) 및 기판온도 (100, 300°C) 에 관계없이 반응성 스퍼터링법으로 증착된 RuO₂ 박막 표면에는 RuO₃가 존재함을 각각 Ru (2, 4 피크) 와 O (2 피크) 원소에서 확인하였다. 또한 일정한 산소 분압비 (10%) 에서 기판온도가 증가할수록 RuO₃의 상대적인 양은 증가하였다. 표 1에 각각 광전자의 결합에너지를 나타내었다.

Kim 등¹²⁾은 dc 마그네트론 스퍼터링법으로 기판온도 40°C에서 산소 분압비를 10에서 50%로 변화시켜가며 RuO₂ 박막을 증착한 결과, 박막내 산소의 정량비가 2.0에서 2.4로 증가하고, 산소 분압비가 50%인 경우에만 표면에 RuO₃ 및 RuO₄가 존재한다고 보고하였다. 그러나 그가 분석한 XPS 결과를 자세히 살펴보면 산소 분압비에 따라 RuO₃의 상대적인 양에는 차이가 있지만, 표면에는 항상 RuO₃가 존재함을 알 수 있다. Kim과 Winograd¹³⁾은 RuO₂의 표면에는 RuO₂의 결합구조 (gross defect structure) 로서 RuO₃가 존재하며, 이러한 RuO₃는 RuO₂의 안정한 표면종 (surface species) 으로 존재한다고 보고하였다. Atanasoska 등¹⁴⁾도 RuO₂의 구조에 관계없이 표면에서 RuO₃가 존재함을 밝혔고, 같은 농도의 RuO₃는 RuO₂의 표면 안정화에 중요한 역할을 한다고 보고하였다.

즉 표면에서 산소는 Ru⁴⁺ 뿐만 아니라 부분적으로 Ru⁶⁺ 이온과 결합하고 있으며, RuO₂ 박막 표면에는 다음과 같은

dynamical equilibrium이 존재함을 예측할 수 있다.¹³⁾



RuO₂ 박막 내 산소 정량비(O/Ru)는 RBS로 분석하였으며, 증착시 산소 분압비 10%에서는 기판 및 기판온도에 관계없이 2.1의 값을 나타내었다. 이는 비교적 화학양론비 (stoichiometry) 에 가까운 박막으로 증착되었으나, 과잉산소 (excess oxygen)가 박막 내에 존재함을 보여준다. 이러한 과잉산소는 RuO₂ 박막의 결정립계에 산소 침입형 (oxygen interstitial) 및 표면에서와 같은 결합구조인 RuO₃로 존재할 것으로 생각된다.¹⁵⁾

AES 깊이 방향 분석 결과, RuO₂ 박막의 확산방지 특성은 750°C에서부터 저하되었으며, 300°C에서 증착한 RuO₂ 박막의 경우에도 유사한 결과를 나타내었다. 그러나 800°C에서의 확산방지 특성을 비교해보면, 300°C에서 증착한 RuO₂ 박막이 100°C에서 증착한 박막에 비해 더 악화되었음을 알 수 있다 (그림 3(d), 4(b)).

열처리에 따른 RuO₂ 박막의 미세구조를 그림 6~9에 나타내었다. 기판온도 100°C에서 증착된 RuO₂ 박막은 30~50nm 크기의 결정립들로 이루어졌으며, columnar 구조로 성장하였다. 박막 내 SAD 패턴으로부터 (110) 우선 방향으로 성장하였음을 확인하였다 (그림 6(a)).

700°C에서 열처리한 경우 결정립 성장이 일어났으며 이로 인해 표면 거칠기는 증가하였으나, 박막의 표면 및 내부는 안정하게 유지되었다 (그림 6(b)). 미소회절 패턴 분석으로 열처리 후에도 RuO₂로 안정하게 유지됨을 확인하였다. XRD, 비저항, AES depth profile 등의 분석 결과들을 함께 고려해 볼 때, RuO₂ 박막은 산소 분위기 700°C까지 열적 안정성 및 확산방지 특성이 우수하게 유지됨을 알 수

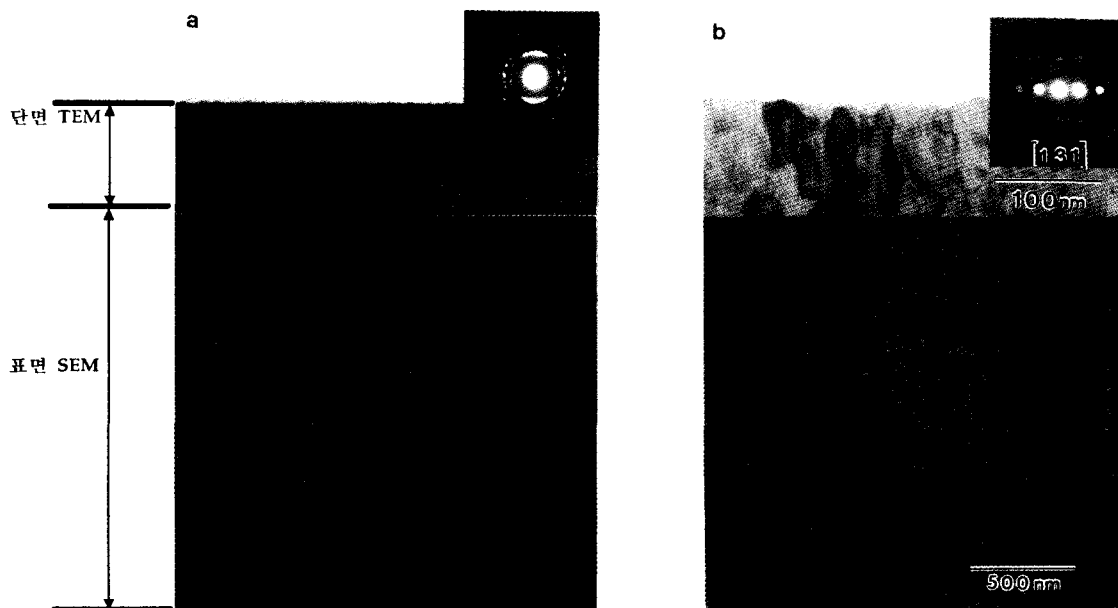


Fig. 6. Cross-sectional TEM BF and SEM surface images of RuO₂ thin film deposited at 100°C. (a) as-dep. and (b) annealed at 700°C for 10min. in O₂ atmosphere.

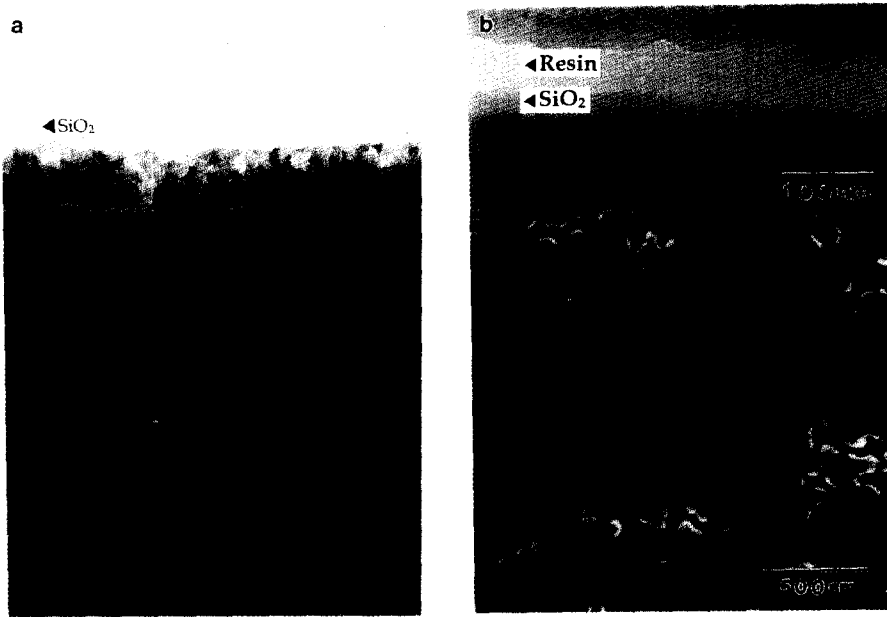


Fig. 7. Cross-sectional BF and SEM surface images of RuO₂ thin film deposited at 100°C. (a) annealed at 750°C and (b) 800°C for 10min. in O₂ atmosphere.

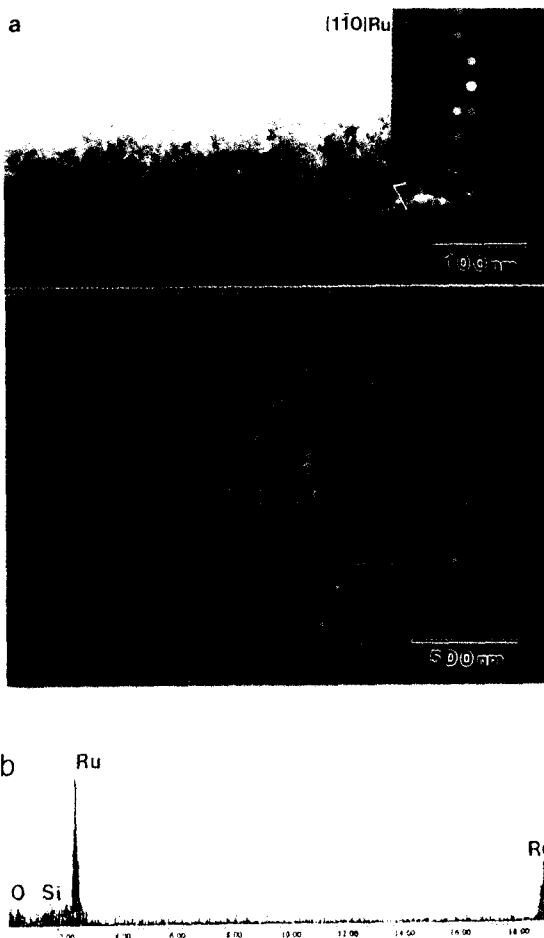


Fig. 8. (a) Cross-sectional BF, SEM surface images and micro-diffraction pattern of RuO₂/Ru bilayer deposited on Si Substrate and annealed at 750°C for 10 min. in O₂ atmosphere. (b) EDS analysis of Ru layer.

있었다.

750°C에서 열처리한 시편의 경우, 결정립의 성장과 함께 휘발로 보이는 pit이 표면 SEM 사진으로부터 관찰되었다(그림 7(a)). 단면 TEM 분석 결과, 박막 내부에는 void가 형성되어 매우 porous해지고 결정립들은 서로 구분되지 않았으며, 박막 두께는 1000Å에서 약 700Å으로 전체적으로 균일하게 감소하였다.

동일한 증착 조건 및 기판온도(100°C)에서 Si 기판 위에 증착된 RuO₂ 박막은 (110) 우선 방위를 나타내었지만, Ru/Si 기판 위에 증착된 RuO₂ 박막은 우선 방위없이 무배향성으로 성장하였다. 750°C 열처리 결과, 그림 8에 나타난 표면 SEM 사진으로부터 표면에서 휘발반응으로 보이는 pit이 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 단면 TEM 분석으로부터 RuO₂ 단일막에서와 같이 RuO₂ 박막 내부의 결정립들은 서로 구분되지 않고 porous해지며, 박막 전체의 두께가 감소함을 확인하였다. 반면 Ru 층은 산화되지 않고 결정립 성장을 하며 안정하게 유지되어(그림 8), RuO₂ 박막의 표면반응에는 영향을 주지 않았음을 알 수 있다. XPS 분석 결과, 증착 당시 RuO₂ 표면에는 RuO₃가 존재하였고, RBS 분석 결과로부터 증착 당시 박막내 산소의 화학양론비는 2.1로 단일막의 경우와 마찬가지로 박막내 과잉산소가 존재함을 확인하였다(그림 5(b)).

RuO₂ 박막을 800°C에서 열처리한 경우, 표면에서는 휘발로 보이는 pit이 국부적으로 증가하여 기판이 노출되는 부분이 관찰되었다. 단면 TEM 사진을 보면, 결정립 성장이 일어나 표면 거칠기는 크게 증가하였고 박막의 두께는 불균일해졌으나, 750°C에서와 같이 박막의 전체적인 두께 감소나 박막 내 void는 나타나지 않았다(그림 7(b)). 즉, 750°C 열처리 후와는 다른 미세구조를 나타내어 표면에서의 휘발이 다른 반응으로 일어났음을 예측할 수 있었다.

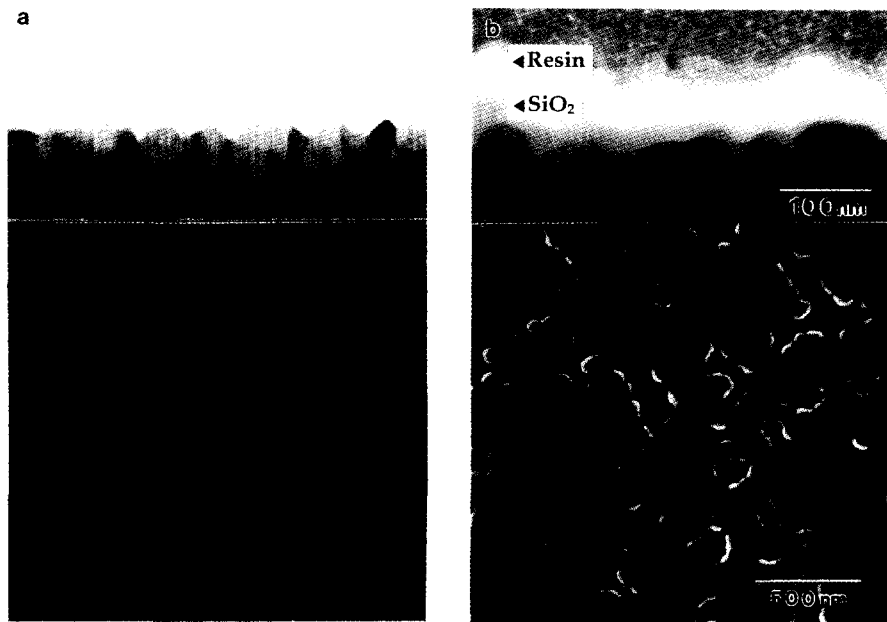


Fig. 9. Cross-sectional BF and SEM surface images of RuO_2 thin film deposited at 300°C . (a) as-dep. and (b) annealed at 800°C for 10min. in O_2 atmosphere.

300°C 에서 증착된 RuO_2 박막의 결정립의 크기는 100°C 에서 증착된 박막보다 컸으며, 표면 거칠기 또한 증가하였다(그림 9(a)). 이것은 기판온도가 증가함에 따라 기판 표면에 도달한 부착원자들의 표면이동도가 높아져 이들이 열역학적으로 안정한 자리를 찾아갈 가능성이 커지므로, 핵생성은 저하되고 입자 성장이 촉진되기 때문이라고 판단된다.¹⁰⁾ 결정립의 크기가 증가할수록 표면에서 형성되는 결정립의 facet 크기 또한 증가하여, 표면 거칠기가 증가하였다.

결정립계가 표면과 만나는 부분에서는 표면에너지와 입체에너지의 힘 균형에 의해 thermal grooving이 형성되며, 이것에 의해 결정립계는 고정(anchor)되고 열처리시 결정립계의 이동을 억제하게 된다. 그러나 결정립의 크기가 박막 두께에 비해 매우 작을 경우에는 표면에 형성되는 groove의 곡률이 작아 열처리시 이러한 결정립계 고정이 결정립 성장을 크게 억제하지는 못한다. 결정립의 크기가 증가하게 되면 thermal groove에 의한 결정립계 이동 저지 효과가 증가하여 결정립 성장은 억제된다.¹⁶⁾ 따라서 300°C 에서 증착된 RuO_2 박막의 열처리에 따른 결정립 성장은 100°C 에서 증착된 박막보다는 적게 일어났으며, 이러한 현상으로 열처리에 따른 XRD와 비저항 값의 변화를 설명할 수 있다.

800°C 에서 열처리한 결과, 100°C 에서 증착한 RuO_2 박막과 동일한 미세구조 즉, 박막 두께는 불균일하며 휘발되지 않은 결정립들은 columnar 구조를 가지며 성장하였으나, 각 원소의 확산(그림 4(d)) 및 표면에서의 휘발정도는 100°C 에서 증착한 시편보다 증가하였다(그림 9(b)).

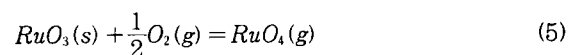
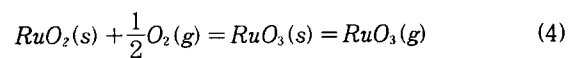
이로부터 RuO_2 박막의 확산방지 특성은 RuO_2 의 높은 형성 에너지(ΔG)에 기인한 것으로, 열역학적으로 안정한 확산방지 특성을 갖는(thermodynamically stable) barrier임을 확인할 수 있었다. 이러한 확산방지 특성은 750°C 산소 분

위기(1atm) 하에서 각 원소들의 상호확산(interdiffusion)보다는 표면에서의 고온 산화반응에 의한 휘발성 산화물로써의 분해가 일어남과 동시에 저하되었다.

본 실험 결과로부터 RuO_2 박막의 산소 분위기(1atm) 열적 안정성을 다음과 같이 요약하여 제시할 수 있다.

RuO_2 박막의 열적 안정성 및 확산방지 특성은 박막의 우선 배향성에 따라 큰 차이없이 700°C 까지 양호하게 유지되었다. 증착시 기판온도가 증가함에 따라 박막의 결정립 크기는 증가하였으며, 그 결과 비저항 값은 감소하였으나, 표면에서 facet의 크기는 증가하여 표면 거칠기가 증가하였다. 기판온도의 증가(300°C)에 의한 RuO_2 박막의 비저항의 감소는 저온(100°C) 증착 후 열처리(700°C)를 통해서 얻을 수 있는 값이며, 후자의 방법으로 표면 거칠기를 감소시킬 수 있다. 하부전극의 표면 거칠기가 증가할수록 capacitor의 누설전류는 증가하므로, RuO_2 박막의 비저항 값을 감소시키기 위해서는 증착온도의 증가보다는 열처리(700°C)를 통한 결정립 성장이 바람직하다고 생각된다.

산소 분위기 1기압, 750°C 에서 RuO_2 는 열역학적으로 안정하여, 표 2¹⁷⁾에 나타난 식 (2)와 (3)과 같은 고온 산화 반응에 의한 휘발성 가스(RuO_3 , RuO_4)의 형성은 일어나지 않을 것으로 판단된다. 따라서 표면에 RuO_2 의 결합구조로 존재하는 RuO_3 가 휘발성 가스를 형성시킨 것으로 예측할 수 있으며, 다음과 같은 식을 제시할 수 있다.



RuO_3 는 RuO_2 박막의 표면에 결합구조로서 RuO_2 와 dynamic equilibrium으로 존재하므로 식 (4)를 제시할 수 있

Table 2. Thermodynamic data for Ru oxide.¹⁷⁾

Reaction	ΔG°_{298} (kJ/mol)	ΔH°_{298} (kJ/mol)	ΔS°_{298} (kJ/mol · K)	ΔC_p (kJ(10 ³ Joule)/mol · K)
(2) RuO ₂ (s) + 1/2O ₂ (g) = RuO ₃ (g)	~ 197.2	~ 236.2	~ 111.7	~- 11.35
(3) RuO ₂ (s) + O ₂ (g) = RuO ₄ (g)	~ 105.1	~ 114.5	~ 16.74	~- 11.35
(5) RuO ₃ (s) + 1/2O ₂ (g) = RuO ₄ (g)	~ 104.3	~ 142.3	~	~ 0

다. 그러나 800°C 이하의 온도에서 지배적인 휘발성 가스는 RuO₄이므로,¹⁸⁾ 반응식 (5)에 의해 휘발성 가스인 RuO₄를 형성시킨 것으로 판단된다. 반응식 (2)와 (3)의 에너지 값과, 식 (4)에서 RuO₃(s) = RuO₃(g), $\Delta G^{\circ}_{298} = 197\text{kJ/mol}$, $\Delta H^{\circ}_{298} = 264\text{kJ/mol}$ ¹⁹⁾ 값을 이용하여 반응식 (5)의 에너지 값을 계산할 수 있었다. 그 결과를 식 (2), (3)과 함께 표 2에 나타내었다. 그러나 식 (3)와 (5)의 에너지 값을 비교하면, 반응에너지(ΔG°_{298}) 값의 차이는 오차 범위 내에서 크지 않아, RuO₃에 의한 반응이 RuO₂에 의한 반응보다 크게 우세하지는 않음을 알 수 있다.

Zimmerman 등¹⁹⁾은 상온에서 가스상으로 존재하는 RuO₄에 대해 파장에 따른 광화학 분해반응을 연구하였으며, 두가지의 분해 모드(dissociation mode)를 제시하였다. 표 2에 표시한 식 (3)과 (5)의 역반응 즉, RuO₄의 분해 반응의 반응 에너지는 상온에서 충분히 큰 음의 값을 가지므로, 쉽게 일어날 것으로 예상할 수 있다. 그러나 RuO₄ 기체 분자의 과잉 진동에너지(excess vibrational energy ~ 293kJ)로 인해 어두운 곳에서는 분해반응이 일어나지 않는다. 빛의 파장을 크게 세 가지 영역으로 나누어 실험한 결과, 가장 긴 파장 영역($\lambda \sim 438.5\text{nm}$)에서 식 (5)의 역반응에 의해 RuO₃가 생성되었으나, quantum yield는 약 0.05로 매우 작았다. 두 번째 파장영역($\lambda \sim 365\text{nm}$)에서는 식 (3)의 역반응에 의해 RuO₂가 생성되었으며, quantum yield가 1에 가까워 주된 분해 모드로 제시되었다. 즉 Zimmerman 등은 RuO₄의 초기(threshold) 분해 반응은 RuO₃로, 주된 분해 반응은 RuO₂로 일어난다고 제시하였다.

역으로, 본 실험 결과에 의하면, 산소 분위기 1기압에서 열처리한 RuO₂ 박막의 표면 휘발반응은 증착시 표면에 결합구조로 존재하는 RuO₃에 의해 약 750°C에서부터 우선적으로 일어나며(식 (5)), 이후 800°C 이상에서는 RuO₂의 RuO₄로의 휘발반응이 지배적으로 일어난 것으로 판단된다(식 (3)).

750°C 열처리시 박막의 미세구조는 식 (5)에 의해 형성되는 표면 결합구조인 RuO₃와 RuO₂ 박막내의 과잉산소로 인해 결정립계에 존재하는 RuO₃ 및 산소 침입형 등의 결합에 의한 휘발이 발생하며 그림 7(a) 및 8(a)에서 볼 수 있듯이 void가 형성되고 매우 porous해진 것으로 판단된다. 이러한 특성은 기판온도 증가에 따른 (200) 우선방위를 가지는 RuO₂ 박막과 Ru/Si 기판 위에 증착된 무배향성을 가지는 RuO₂ 박막에서도 동일하게 나타나 박막의 우선 배향성보다는 표면 결합구조 및 박막내 과잉산소에 의해 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.

800°C 열처리 경우 RuO₂ 박막은 columnar 구조를 가지며 결정립 성장에 따른 thermal grooving으로 인해 표면 거칠기가 증가하였고, 국부적으로 박막 전체의 휘발이 일어나 기판이 노출되는 부위가 관찰되었다. 750°C와는 다른 이러한 표면 휘발 반응은, RuO₃가 존재하는 부분에서 RuO₃에 의한 초기 휘발 반응이 일어나고 이후 식 (3)에 의해 RuO₂에 의한 휘발이 지배적으로 발생하였기 때문으로 판단된다. 이러한 표면 휘발 정도는 기판온도가 100°C에서 300°C로 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 증착시 기판온도가 증가함에 따라 산소의 표면이동도가 증가하여 표면에서의 산소의 탈착이 감소하고, 이후 냉각 과정에서 형성되는 표면 RuO₃의 증가로 인해 그 정도 차이가 나타난 것으로 사료된다. 본 실험으로부터 RuO₂ 박막의 표면 거칠기를 감소하고 열적 안정성을 향상시키기 위해서는 증착온도와 산소 분압비를 적정 조건에서 낮게 제어해야할 것으로 판단된다.

4. 결 론

Rf 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 증착된 RuO₂ 박막을 산소 분위기(1atm)에서 10분간 열처리하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 반응성 스퍼터링법으로 증착된 RuO₂ 박막 표면에는 RuO₃가 존재하였으며, 증착온도가 증가할 수록 그 양은 증가하였다. 박막 내 산소 정량비는 증착시 산소 분압비에 큰 영향을 받으며, 10%일 경우 2.1로 박막 내 과잉산소가 존재함을 확인하였다.

2) RuO₂ 박막은 열적으로 안정한 확산방지막(thermodynamically stable barrier) 특성을 나타내었다. RuO₂ 박막은 열처리하였을 때, 우선 배향성에 따라 큰 차이없이 700°C까지 결정립 성장을 하였으며 열적으로도 안정하게 유지되었다. 그러나 750°C 열처리부터, 표면에서 휘발반응이 일어남과 동시에 확산방지막특성이 저하되었다.

3) 750°C와 800°C에서 열처리한 RuO₂ 박막은 미세구조에서 차이를 나타내었다. 750°C에서의 휘발반응은 박막 표면에 결합구조로 존재하는 RuO₃와 박막내 과잉산소로 인해 결정립계에 존재하는 RuO₃ 및 산소침입형 등의 결합구조에 의해 일어난 것으로 판단된다. 800°C 열처리시에는 RuO₂에 의한 휘발 반응이 지배적으로 일어나게 되는데, 표면에 존재하는 결합구조인 RuO₃에 의한 초기 휘발 반응으로 시작되어 결합이 존재하는 표면 부위는 RuO₂ 박막 두께 전체에 걸쳐 휘발이 일어나고, 표면에 결합이 존재하지 않는 부분은 columnar 구조를 유지하며 결정립 성장이 일어난 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 차세대 반도체 제반 기술 사업을 통한 현대전자 (주)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer, and D. S. Yee, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(26), 1879 (1987)
2. L. Krusin-Elbaum and M. Wittmer, *J. Electro. Chem. Soc.*, **135**(10), 2610 (1988)
3. E. Kolawa, F.C.T. So, E. T-S. Pan and M-A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(13), 854 (1987)
4. Dilip P. Vijay, Seshu B. Desu, Wei Pan, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **310**, 133 (1993)
5. Wei Pan and S.B. Desu, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **161**, 201 (1997)
6. A. Grill, W. Kane, J. Viggiano, M. Brady, and R. Laibowitz, *J. Mater. Res.*, **7**(12), 3620 (1992)
7. A. Grill, D. Beach, C. Smart and W. Kane, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **310**, 189 (1993)
8. K. Yoshikaya, T. Kimura, H. Noshiro, S. Otani, M. Yamada and Y. Furumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L867 (1994)
9. Dong Nyung Lee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 4375 (1989)
10. 조호진, 홍석경, 조해석, 양홍근, 김형준, *한국재료학회지*, **5** (5), 544 (1995)
11. Jeong Soo Lee, Hyun Ja Kwon, Yong Woo Jeong, Hyun Ha Kim, and Cha Hyun Kim, *J. Mater. Res.*, **11**(11), 1 (1996)
12. Y.T. Kim, C.W. Lee, *Appl. Phys. A* **62**, 187 (1996)
13. K.S. Kim and N. Winograd, *J. catalysis*, **35**, 66 (1974)
14. Lj. Atanasoska, W.E. O'Grady, R.T. Atanasoski and F.H. Pollak, *Surface Science*, **202**, 142 (1988)
15. Jeong-gun Lee, Yong Tae Kim, Suk-ki Min, Sung Ho Choi, *J. Appl. Phys.*, **77**(10), 5473 (1995)
16. Robert E. Reed-Hill, Reza Abbaschian, *Physical metallurgy principles*, 3rd ed., pp264, PWS-KENT, Boston, U. S. A., (1992).
17. Joseph A. Rard, *Chem. Rev.*, **85**(1), 2 (1985)
18. Wayne E. Bell and M. Tagami, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2432 (1963)
19. George L. Zimmerman, Sylvia J. Riviello, Todd A Glauser, and Jack G. Kay, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2399 (1990)