

Ru/RuO₂ 이중 전극위에 성장한 PZT 박막의 특성에 관한 연구

The study of the properties of PZT thin films deposited on Ru/RuO₂ electrode

최장현, 강현일, 박 영, 송준태

(Jang-Hyun Choi, Hyun-Il Kang, Young Park, Joon Tae Song)

Abstract

In this paper, in-situ deposited Ru/RuO₂ bottom electrodes have been investigated as new bottom electrodes for PZT thin film capacitor application. As a comparison, structural and electrical properties of PZT thin films on Pt/Ti and RuO₂ bottom electrodes are also investigated. The use of Ru/RuO₂ hybrid electrodes showed better electrical properties in comparison with RuO₂ bottom electrode. With increasing Ru electrode thickness, the PZT thin films showed preferred orientation along the (110) direction and leakage current of PZT thin films were improved. The PZT thin films on Ru (100nm)/RuO₂ electrodes exhibited excellent ferroelectric properties such as remnant polarization and coercive field of 7.2 C/cm² and 46.35 kV/cm, respectively.

Key Words : PZT, Ru, RuO₂, rf-magnetron sputtering, ferroelectric properties.

1. 서 론

최근 Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT)의 압전성, 강유전성을 이용한 비휘발성기억소자, surface acoustic wave (saw) filter, microstrip antenna 소자에 응용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.^[1]

전극 재료로 대표적인 금속전극인 Pt와 산화물 전극으로는 IrO₂, RuO₂있으며 금속/산화물 전극인 Pt/RuO₂, Ir/IrO₂, Pt/IrO₂, Ru/RuO₂형태의 이중전극 등이 각각 이용되고 있으며 complex oxide전극으로 LSCO (La_{1-x}Sr_xCoO₃), YBCO (YBa₂Cu₃O_{3-x}) 등이 이용되고 있다.^[2] Pt전극은 SiO₂와 낮은 반응성을 가지고 있어 산소나 유전체 성분과 쉽게 반응하지 않으며 확산이 잘 되지 않는다. 또 일함수 (5.34eV)가 높아 누설전류특성 우수하다.^[3]

그에 반해 RuO₂는 낮은 비저항과 열적으로 안정하고 기판과 유전체막과의 우수한 확산방지막 역할을 한다.^[4] 이러한 금속 산화물 전극간의 장, 단점을 고려하여 금속/산화물 전극 구조의 Pt/RuO₂ 형태의 이중전극 형태가 보고되고 있다. 그러나 Pt/RuO₂ 전극의 경우 여러 타겟을 사용해야하는 공정상의 어려움 있어 새로운 방향의 전극형태가 요구된다. 본 논문에서는 RF magnetron sputtering법을 전극을 제작하고, RTA (Rapid Thermal Annealing)법으로 열처리한 후, 그 위에 PZT 박막을 증착하였으며, PZT 박막을 perovskite상으로 결정화하기 위하여 700°C에서 RTA법을 이용하여 열처리하였다. SEM (Scanning Electron microscopy), XRD (X-ray diffraction)등 구조적 특성을 분석하고, hysteresis, 누설전류를 측정하여 전기적 분석을 하였다.

2. 실험 방법

성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학과
(수원시 천천동 300번지,
Fax : 031-290-7159
E-mail : jtsong@yurim.skku.ac.kr)

하부전극 성장은 반응성 rf 마그네트론 (13.56MHz) 스퍼터링법을 이용했다. SiO₂/Si 기판을 아세톤, 메틸알콜, DI-Water로 각각 10분간 초음파 세척하는 organic cleaning 법으로 세척 후 질소가스로 수분을 제거했다. 챔버 내 불순물의 오염을 막기 위해 초기 진공을 5×10⁻⁶ torr 이상의 진공도를 유지하였다. RuO₂는 Ru 타겟을 이용하여 챔버 내 온도를 400℃로 하여 기판위에 200 nm 증착 시켰고, Ru/RuO₂는 RuO₂ 증착 후 in-situ 방법으로 상온까지 온도를 낮추었다가 다시 300℃까지 승온하여 Ru를 각각 25 nm, 100 nm를 SiO₂/Si 기판위에 증착시켰다. Pt 하부전극은 Varian 3180 DC sputtering system을 이용하여 Pt를 200 nm의 두께로 증착하였고, 산화막과 Pt의 계면특성을 좋게 하기 위해서 Pt를 증착하기 전에 Ti를 75 nm의 두께로 증착시켰다. 이들 제작된 하부전극을 결정화 시키기 위해 열처리하는 RTA법으로 700℃에서 2분간 각각 O₂ 진공 분위기에서 하였다. 강유전체는 Zr/Ti mole비가 52/48인 5% Pb excess된 PZT 타겟 사용하여 기판온도 300℃에서, rf 마그네트론 스퍼터링법으로 Ar:O₂=18:2의 비율로 400 nm 증착후 후열처리하는 RTA법으로 700℃에서 2분간 O₂ 분위기에서 하였다. 상부전극은 RuO₂를 200 nm 증착후 RTA로 650℃에서 1분간 O₂ 분위기에서 후열처리 하였다. 제작된 박막소자는 각각 결정구조 분석을 위해 XRD를 하였고, 표면의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM 표면분석을 하였다. 누설전류 밀도는 Keithley 617 electro-meter를 이용하였고, 강유전체 P-E hysteresis loop는 Radiant사의 RT-66A tester를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 RuO₂, Ru/RuO₂ 이중 전극과 Pt 전극에 성장한 PZT 박막의 결정 상변화 과정을 규명하기 위해 Pt/Ti/SiO₂/Si, RuO₂/SiO₂/Si, Ru/RuO₂/SiO₂/Si 기판 위에 성장한 PZT 박막의 결정성을 XRD로 분석하였다. 그림 1은 각 하부전극위에 성장한 PZT 박막의 700℃에서 2분간 O₂ (20sccm)분위기에서 RTA 한 XRD분석 결과를 나타내었다. 하부전극이 RuO₂의 경우는 RuO₂ (110), (101)면 방향으로 배향되었으며, Ru/RuO₂ 이중전극의 경우는 Ru두께가 증가하면 이에 비례하여 Ru (101)면의 결정성이 개선됨을 볼 수 있고, Pt의 경우는 Pt (111)면으로 배향되었다. PZT 방향은

(100), (110), (111)면으로 우선 성장하였다. PZT/Pt의 결정성이 가장 우수하게 나왔으며, Ru/RuO₂ 이중전극은 Ru두께가 두꺼울수록 PZT 결정성이 개선됨을 볼 수 있다. in-situ 공정으로 증착한 Ru(100nm)/RuO₂이 Pt와 비슷한 결정성을 나타내었다. RuO₂의 결정성은 다른 전극들에 비해 낮은 결정방향을 나타내었다. 이들 하부전극의 결정성이 PZT의 결정구조에 영향을 주기 때문이라고 사료

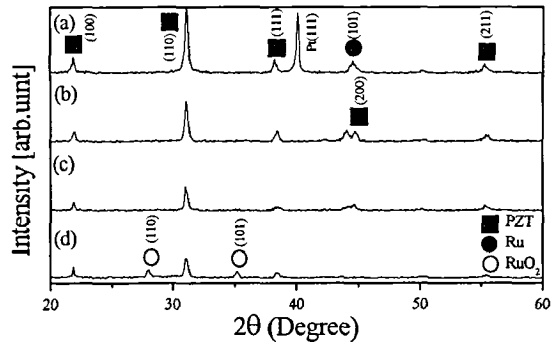
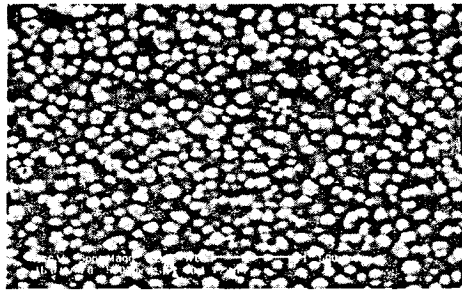


그림 1. 하부전극에 따른 PZT 박막의 XRD 패턴 (a) Pt, (b) Ru(100nm)/RuO₂, (c) Ru(25nm)/RuO₂, (d) RuO₂

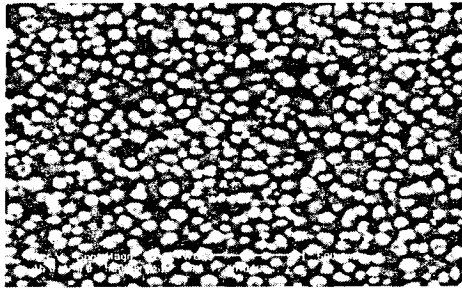
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of PZT thin films as a bottom electrode (a)Pt, (b)Ru (100nm)/RuO₂, (c)Ru(25nm)/RuO₂, (d) RuO₂

된다.

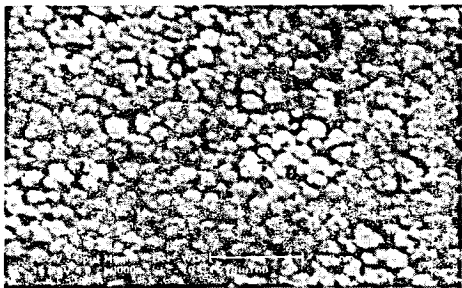
그림 2는 PZT 강유전체를 700℃에서 2분간 O₂ (20sccm)분위기에서 RTA 처리한 SEM표면 사진이다. (a), (b) 전극에 성장한 PZT 박막의 경우 표면사진에서 볼 수 있는 grain size는 전체적으로 결정립이 잘 관찰 되었으며, 둥근 모양의 grain이 기판위에 균일하게 성장되었다. 또한 (c) 이중전극 위에 성장한 PZT 박막의 grain size (a), (b) 전극에 비하여 큰 결정립 perovskite 형태의 grain이 성장을 보여주고 있다. 이러한 결과는 XRD 결과에서도 알 수 있듯이 높은 결정성에 기인한 것으로 (a), (b) 전극에 성장한 PZT 박막이 (c) 전극 위에 성장한 PZT 박막 보다 더 조밀한 구조를 가지고 있으며 이러한 특징은 누설전류에 영향을 미칠것으로 예상된다. (a), (b) 전극에 성장한 PZT 박막이 (c), (d) 전극 위에 성장한 PZT 박막의 경우 표면에 crack이 생기고 치밀성이 결여되어 있음을 볼 수 있다. 이는 700℃의 후열처리 공정 중



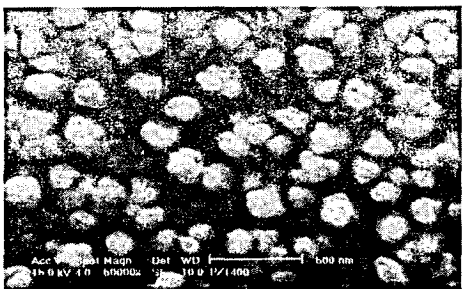
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 2. 하부전극에 따른 PZT 박막의 SEM 사진
(a) Pt, (b) Ru(100nm)/RuO₂, (c) Ru(25nm)/RuO₂, (d) RuO₂

Fig. 2. SEM photographs of PZT thin films as a bottom electrode (a)Pt, (b)Ru(100nm)/RuO₂, (c)Ru(25nm)/RuO₂, (d) RuO₂

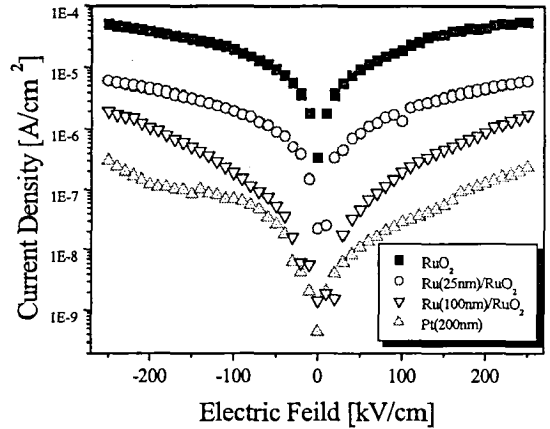


그림 3. 하부전극에 따른 PZT 박막의 I-V 특성
Fig. 3. I-V characteristics of PZT thin films as a bottom electrode

RuO₂ 전극에 포함된 산소의 영향이라고 사료된다. (d)의 경덕 많은 산소의 영향을 받아 계면이 불균 일한 상태를 나타내었다. 이러한 하부전극에 따른 PZT 박막의 결정구조는 서로 다른 PZT 박막의 전기적 특성을 예측할 수 있다.

하부 전극에 따른 PZT 박막의 전기적 특성을 비교 분석하기 위해 I-V와 P-E 특성을 측정하였다. 그림 3은 PZT 박막을 700°C, 2분간 RTA 처리한 후, 상부전극을 RuO₂ 200nm 증착하고 650°C에서

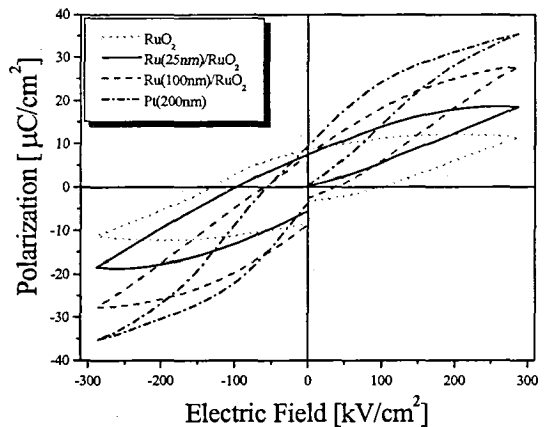


그림 4. 하부전극에 따른 PZT 박막 커패시터의 P-E 이력특성

Fig. 4. P-E hysteresis loops characteristics of PZT thin films as a bottom electrode

2분간 산소분위기에서 RTA 처리한 후, 인가전계에 따라 측정된 I-V 특성 그래프이다. 인가 전계가 상승함에 따라 누설전류 값도 상승하였고 누설전류값은 (+) 전압과 (-) 전압에서 대칭적으로 나타났다. Pt 전극 위에 성장한 PZT 박막의 경우 Ru/RuO₂ 전극을 사용한 경우보다 낮은 누설 전류 값을 보이는데 이것은 Pt의 일함수값이 5.34 eV로 커서 유전체와 계면에서 쇼트키 접촉을 이루어 높은 쇼트키 장벽을 형성하기 때문이고, 또한 SEM 분석결과에서도 볼 수 있듯이 Pt 전극 위에 성장한 PZT 박막의 경우 Ru/RuO₂ 전극을 사용한 경우보다 작은 grain size를 보이고 더욱 조밀한 결정 구조를 가지기 때문이다. 그리고 Ru 두께가 증가할수록 누설전류가 감소하는 것은 Ru가 금속으로서 확산방지막 역할을 충분히 하기 때문이다. 그리고, in-situ 공정으로 증착한 Ru(100nm)/RuO₂은 그의 Pt와 같은 누설전류 특성을 나타내었다. 이는 단일 공정으로 낮은 누설특성이 우수한 커패시터를 제작 할 수 있는 것으로 사료된다.

그림 4는 하부전극 구조에 따라 RT66A로 측정된 P-E 이력곡선특성을 나타내었다. Pt, Ru/RuO₂, RuO₂ 전극 위에 성장한 PZT 박막 모두 전형적인 이력특성을 나타내었으며 이러한 결과는 XRD 결과와 일치한다. Pt 전극 위에 성장한 PZT 박막은 잔류분극(remain polarization)은 Pr=9.29 μ C/Cm², 항전계(coercive field)는 Ec=13.21 kV/cm 값을 가지고, Ru/RuO₂ 전극에 성장한 PZT 박막의 Ru 25 nm인 경우는 Pr=7.36 μ C/Cm², Ec=59.22 kV/cm이고, 100 nm인 경우는 Pr=7.20 μ C/Cm², Ec= 46.35 kV/cm이며 RuO₂의 경우에는 Pr=8.43 μ C/Cm²와 Ec=95.97 kV/cm을 가진다. Pt와 Ru 100 nm 전극 위에 성장한 PZT 박막의 loop가 Ru 25 nm, RuO₂ 전극 위에 성장한 PZT 박막의 loop 보다 경사져 있으며 큰 잔류분극값과 더 작은 항전계 값을 보인다. 이것은 전자들의 전극 위에 성장한 PZT 박막이 후자들의 전극 위에 성장한 PZT 박막의 결정성보다 우수한 특성을 보이기 때문이다.

4. 결론

본 논문에서는 RF-magnetron sputtering로 증착한 하부전극에 따른 PZT 박막의 전기적, 구조적 특성을 분석 하였다. In-situ 공정으로 성장한 Ru/RuO₂ 전극의 PZT 커패시터는 Ru 두께가 증가할수록 전기적 특성이 향상되었다. 50 kV/cm 전계에서 누설 전류값은 Pt=1.16 \times 10⁻⁸ (A/cm²),

Ru(100nm)/RuO₂= 4.87 \times 10⁻⁸ (A/cm²), Ru(25nm)/RuO₂=9.44 \times 10⁻⁷ (A/cm²), RuO₂=9.69 \times 10⁻⁶ (A/cm²) 나타났다. P-E 이력곡선의 잔류분극 값은 각각 Pr=9.29 μ C/Cm², Ru(100nm)/RuO₂= 7.20 μ C/Cm², Ru(25nm)/RuO₂=7.36 μ C/Cm², RuO₂=8.43 μ C/Cm² 값을 가진다. 논문에서 제시한 in-situ 단일 공정으로 성장한 Ru 100 nm 두께의 이중 전극은 Pt와 비슷한 전기적 특성의 장점을 나타냈다.

참고 문헌

- [1]. Joon Tae Song, Ik Hyun Choi and Young Hoon Kim "Frequency Agile Microstrip Patch Antenna Using Piezoelectric Substrates", J. Appl. Phys. Vol. 40 L515-L517 May 2001.
- [2] Young Park, Se Min Jeong, Sang Il Moon, Kyn Won Jeong, Sung Hoon Kim, Joon Tae Song and Junsin Yi, "Pt and RuO₂ bottom electrode effect on Pb(Zr,Ti)O₃ memory capacitors", Jpn.J.Appl.Phys, Vol. 38, 6801-6806, 1999
- [3] Seong Moon Cho, Duk Young Jeon, "Effect of annealing conditions on the leakage current characteristics of ferroelectric PZT thin films grown by sol-gel process", Thin Solid Films, 338, 149-154, 1999.[1]
- [4]. Huang, J.S Chen, "Material characteristics and electrical property of reactively sputtered RuO₂ thin films", Thin Solid Films, 382, 139-145, 2001.
- [4] Kyu Won Jeong, Young Park, Joon Tae Song, "Electrical Properties of PZT Thin Films Deposited on the Ru/RuO₂ Metal/Oxide Hybrid Electrodes",