

하부전극 변화에 따른 PZT 박막 특성에 관한 연구

박영, 정규원, 임승혁, 송준태
성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부

The effects of PZT thin film capacitor with various bottom electrode

Young Park, Kyu Won Chung, Seung Hyuk Yim, Jun Tae Song
School of electrical and computer engineering, Sungkyunkwan Univ.

Abstract - Ferroelectric lead zirconate titanate (PZT) thin films were prepared on various bottom electrodes by rf magnetron sputtering methode. The structural phase and surface morphology of the PZT thin films were largely affected by the bottom electrodes. P-E curves of PZT thin films deposited on Pt, RuO₂ and Ru/RuO₂ bottom electrode showed typical P-E hysteresis loop. The measure values of P_r, E_c of the Ru/PZT/Ru/RuO₂ capacitor were 16.9 μ C/Cm², 140kV/cm, respectively. The Ru/PZT/Ru/RuO₂ capacitors were fatigue free up to nearly 10⁹ switching cycle but Pt/PZT/Pt capacitor showed 34% degradation up to 10⁹ switching cycle.

1. 서 론

Si-based memory 소자의 고용량, 고집적화에 따라 Perovskite 구조의 강유전체 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 Perovskite 구조의 강유전체 박막 중 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)와 같은 Pb계 강유전체 물질은 수천에 이르는 매우 높은 유전율을 갖고있을 뿐 아니라 인가된 전계에 따라 안정된 두 개의 분극 반전 특성을 가지고 있어 high-density DRAM(≥ 1 Gbite) 및 Non-Volatile Ferroelectric Random Access memory Memory (NV-FRAM's)와 같은 메모리 소자에 응용에 적합하다 할 수 있겠다.[1-3] 또한 PZT 박막은 압전성 (Piezoelectric), 초전성 (Pyroelectric), 전기광학 효과를 가지고 있어 Si, GaAs 반도체 소자의 집적화 가능성으로 인해 다기능성 소자로 주목받고 있다.[4]

PZT 박막은 bulk 세라믹스의 data가 확립되어 있고 박막 제조시 Si공정과의 적합성이 있으며, 상온에서 높은 유전율값을 가지고 항전계가 작고 잔류분극이 크며 상전이 온도가 360 $^{\circ}$ C 정도로 높다는 등의 장점이 있다. 반면에 단점으로는 유전특성이 온도에 민감하고, 누설전류가 크고 절연과괴전압이 낮으며, 잔류분극이 방치기간 및 switching 횟수에 따라 감소하는 aging과 fatigue현상이 생긴다는 점등을 들 수 있다. 또한 전극 물질에 따라 강유전체 박막의 특성, 즉 박막의 신뢰성이 다르게 나타나, 고집적 다 기능화 되어 가는 전자 부품에 있어서 성능에 결정적인 영향을 미쳐 소자의 신뢰성 및 전기적 특성 저하의 원인이 된다고 알려져 있다. 이러한 전극 강유전체간의 계면간의 문제를 해결하기 위하여 RuO₂, IrO₂와 같은 산화물계 전극과 Pt 전극의 이중구조인 Pt/RuO₂ 전극등이 연구되어 지고 있다. [5-6]

본 논문에서는, RF magnetron sputtering법을 이용하여 Pt/SiO₂/Si, RuO₂/SiO₂/Si 기판에 PZT 박막을 성장하여, 급속전극과 산화물 전극이 PZT 박막의 구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 규명하였다. 또한 이중구조인 Ru/RuO₂ 전극에서의 PZT 박막의 상형성과 fatigue 특성을 분석하여 PZT capacitor 하부전극으로 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 실험에서 사용된 기판은 thermal oxide가 200nm 성장된 P-type silicon wafer를 사용하였으며, 아세톤, 메틸알콜, 증류수 속에서 각각 10분간 세척하는 organic cleaning 법으로 세척한 후에 질소가스로 수분을 제거하였다. 하부전극은 RF-magnetron sputtering 방법으로 Pt 타겟($\Phi=2$ inch, 99.999%, Cerac), Ru 타겟($\Phi=2$ inch, 99.999%, Cerac)을 사용하여 Pt/SiO₂/Si, RuO₂/SiO₂/Si 기판을 제조하였으며 하부전극 성장시 기판온도는 400 $^{\circ}$ C였다. Ru/RuO₂ 이중 구조의 하부전극은 Ru 타겟을 이용 기판온도 400 $^{\circ}$ C, Ar/O₂ (10/10), 기판거리 7cm에서 RuO₂ 전극을 100nm 성장 후 반응성 가스인 Ar 만을 주입하여 in-situ로 Ru 박막을 50nm 성장하여 Ru/RuO₂/SiO₂/Si 기판을 제조하였다. 제작된 하부전극 위에 RF magnetron sputtering 방법으로 기판온도 550 $^{\circ}$ C에서 PZT 박막을 성장하였으며, 표 1에 PZT박막의 sputtering 조건을 요약하였다. 타겟은 Zr/Ti mole 비가 52/48인 single ceramic target(순도 99.9%, Superconductive사)을 사용하였으며, 고온성장시 Pb휘발을 보상하기 위하여 5 mole% Pb excess 하였다. PZT 박막의 후열 처리는 할로젠 램프 가열방식인 RTA(rapid thermal anneal)법을 이용하여 산소 분위기 하에서 20 $^{\circ}$ C/sec의 승온 속도로 750 $^{\circ}$ C에서 후열처리 하였다. RTA의 초기 진공도는 청정도를 유지하기 위해서 5 $\times 10^{-6}$ torr 이상의 진공을 유지하였다. 하부전극 변화에 따른 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 X-ray diffraction(XRD) 이용 분석하였으며, Scanning Electron Microscopy (SEM)를 이용하여 PZT 박막의 표면구조를 관찰하였다. PZT박막의 전기적 특성 측정을 위하여 급속 dot mask 를 이용 PZT 박막의 상부에 Pt, Ru 상부전극을 증착하여 MFM(Metal-Ferroelectric- Metal) 구조의 캐패시터를 형성하였다. PZT 박막 캐패시터의 정전용량 특성은 1 kHz의 주파수에서 LCR meter (Kotronic 3520)을 이용하였으며, 측정된 정전 용량에 의하여 유전상수를 계산하였다. Hysteresis loop 및 fatigue 특성은 Radiant사의 RT-66A를 이용 virtual ground mode에서 측정하였다.

표1. PZT 박막의 sputtering 조건

Sputtering method	reactive RF magnetron sputtering
Target	sintered PZT ceramic target
Substrate	Pt(100nm)/SiO ₂ /Si
Target-substrate distance	65(mm)
Base pressure of system	2.0 $\times 10^{-6}$ (Torr)
(Ar:O ₂) flow rate	9 : 1 (sccm)
RF power	100 (W)
Substrate temperature	550($^{\circ}$ C)
Film thickness	4500nm

2.2 결과 및 토론

기판의 결정학적 방향의 변화가 PZT 박막의 상형성 및 결정학적 방향성 변화에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Pt/SiO₂/Si, RuO₂/SiO₂/Si, Ru/RuO₂/SiO₂/Si 기판의 결정 성장 특성을 XRD로 확인하였다. 그림 1은 각 하부전극의 XRD 분석 결과이다. Pt/SiO₂/Si 기판의 경우 Pt (111) 방향으로 우선 배양됨을 알 수 있다. RuO₂/SiO₂/Si 기판은 RuO₂ (110), (101), (211) 방향으로 성장되어 다 결정화 되었으며, Ru/RuO₂/SiO₂/Si 기판의 경우 미약한 Ru (101)면과 RuO₂ (002) 면을 가진 RuO₂ (100), (101) 면으로 우선 성장됨을 보이고 있다. 이러한 기판의 결정학적 배열은 PZT 박막 성장 방향 및 결정성을 좌우하게 되어 PZT 박막의 하부전극에 따라 서로 다른 전기적 특성을 나타낼 수 있음을 예측 할 수 있다.

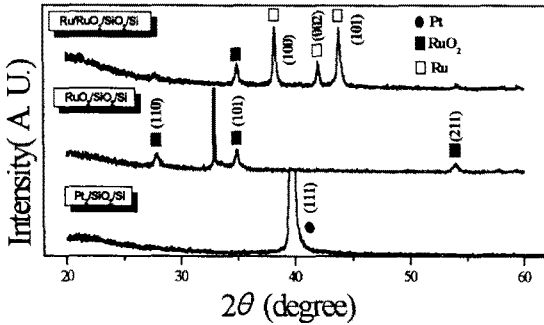


그림 1. 각 하부전극의 XRD 분석.

각 기판위에 성장한 PZT 박막의 XRD 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. Pt/SiO₂/Si, RuO₂/SiO₂/Si, Ru/RuO₂/SiO₂/Si 기판에 성장된 PZT 박막 모두 PZT (110) 방향으로 우선 배양됨을 알 수 있으며, 어떠한 pyrochlore 상도 나타나지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 550°C에서 PZT 박막 성장 후 후열처리 공정이 PZT 박막의 결정성을 pyrochlore 상에서 perovskite 상으로 완전한 전이가 이루어졌음을 보여주고 있다. RuO₂/SiO₂/Si 기판 위에 성장한 PZT 박막은 다소 낮은 결정성을 보이고 있는데, 이는 RuO₂ 기판에 성장한 PZT 박막의 경우 Pt 기판에 비하여 낮은 상형성을 나타낸다는 연구 보고와 일치한다. Ru/RuO₂/SiO₂/Si 기판에 성장한 PZT 박막의 경우 PZT (110) 방향으로 강한 결정성을 보이며, PZT (100), (111), (200), (211) 방향의 결정성을 보이고 있다. 이러한 결과는 향후 Ru/RuO₂/SiO₂/Si 기판에 PZT 박막 성장 시 PZT (110) 방향으로 우선 성장된 PZT 박막의 성장 가능성을 보이고 있다. 또한 Ru 박막이 RuO₂ 박막 위에 균일하게 성장하여 RuO₂ 기판에 성장한 PZT 박막과 다른 결정성을 보이고 있음을 알 수 있다.

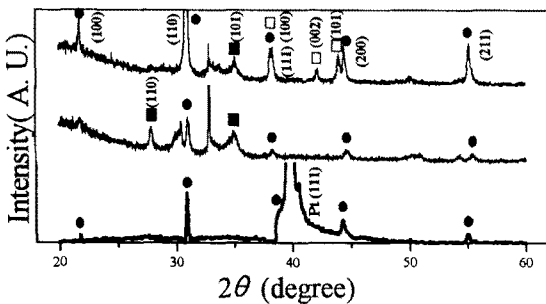


그림 2. 하부전극 변화에 따른 PZT 박막의 XRD 분석.

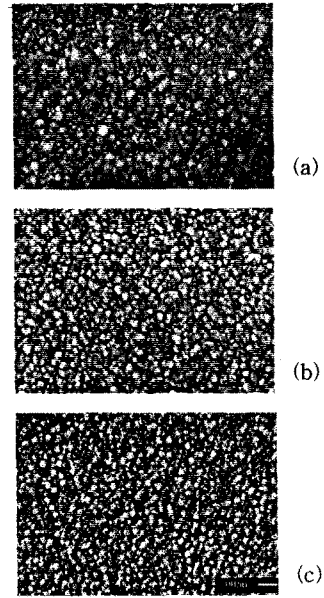


그림 3. 기판 변화에 따른 PZT 박막의 SEM 표면 사진 (a) Ru/RuO₂/SiO₂/Si, (b) RuO₂/SiO₂/Si, (c) Pt/SiO₂/Si

그림 3은 각 기판위에 성장한 PZT 박막의 열처리 후의 SEM 표면 사진을 나타내었다. RuO₂/SiO₂/Si 기판에 성장한 PZT 박막의 경우 Pt/SiO₂/Si 기판에 성장된 PZT 박막에 비하여 박막의 입자크기가 증가하고, 표면에 균열이 감을 볼 수 있는데, 이는 750°C 이상의 후 열처리 공정이 RuO₂ 기판에 stress를 주어 열적으로 안정된 Pt 기판에 나타나지 않는 균열이 생성된 것으로 보인다. 또한 Pt 박막에 포함되지 않은 산소가 PZT 박에 영향을 미치어 나타낸 결과로 사료된다.

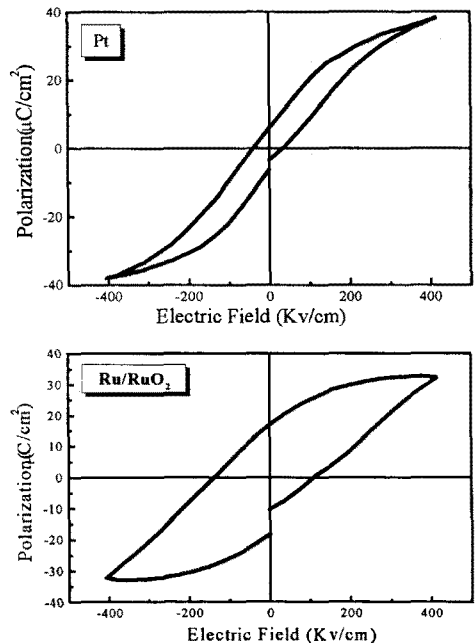


그림 4. 하부전극 변화에 따른 PZT 이력곡선 특성 (a) Pt/PZT/Pt (b) Ru/PZT/Ru/RuO₂

Pt/PZT/Pt, Ru/PZT/Ru/RuO₂ 캐패시터의 P-E 이력곡선 특성을 그림 4에 나타내었다. Pt, Ru/RuO₂ 전극위에 성장한 PZT 박막의 P-E 이력곡선 모두 전형적인 강유전체의 특성을 나타내고 있다. Pt 전극위에 성장한 PZT 박막의 경우 잔류분극(P_r)은 P_r=6 μC/Cm² 항전계 (E_c)는 E_c=35kV/cm을 나타내었으며 Ru/RuO₂ 전극위에 성장한 PZT 박막은 P_r=16.9 μC/Cm² 항전계 (E_c)는 E_c=140kV/cm을 나타내었다. 또한 최대분극(P_s) 값은 Pt/PZT/Pt 캐패시터의 경우 38 μC/Cm²로 Ru/PZT/Ru/RuO₂ 캐패시터의 32 μC/Cm² 보다 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 각 기관의 결정화 방향의 변화로부터 나타난 PZT 박막의 결정학적 방향성의 차이에 기인한 것으로 해석된다.

반복된 분극반전으로 인한 PZT 박막의 fatigue 특성을 그림 5에 나타내었다. Pt/SiO₂/Si 기관에 성장한 PZT 박막의 경우 P_r 값은 10⁷ cycle 까지는 약 12%의 감소를 나타내며, 10⁹ cycle 후에 약 34%의 감소를 나타내었다. Ru/RuO₂/SiO₂/Si 기관에 성장한 PZT 박막의 경우 10⁹ cycle 실행이후 변화가 없음을 보이고 있다. 이러한 결과는 계속되는 분극 반전으로 인한 전극, 강유전체계면간의 산소 공공의 영역이 강유전체 내부로 성장되어 나타난 것으로 사료되며[7], Ru/RuO₂ 전극의 경우 RuO₂ 전극이 산소 공공으로 인한 PZT 박막의 fatigue 특성을 향상시켰을 것으로 사료되며, Pt 전극위에 성장한 PZT 박막의 경우 10⁶ - 10⁹ cycle 사이에 갑작스러운 분극의 감소가 일어난다는 보고 와 일치한다.[8]

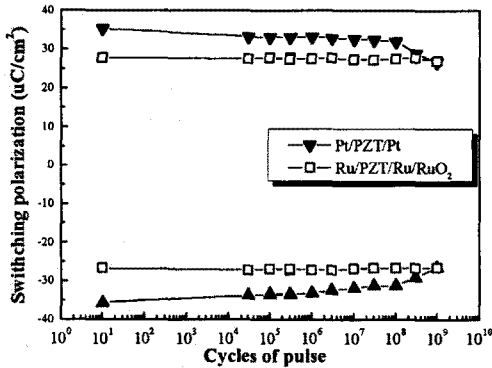


그림 5. PZT 박막의 fatigue 특성.

3. 결론

본 연구에서는 다양한 하부전극위에 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 성장한 PZT 박막의 상형성 및 강유전특성에 관하여 고찰하였다. Pt 하부전극의 경우 Pt (111) 방향으로 우선 배양되었으며, Ru/RuO₂ 전극은 RuO₂ (100), (101) 면으로 우선 성장되었다. 각 하부전극위에 PZT 박막 성장 시 기관의 결정학적 배열이 PZT 박막에 영향을 미치어 Ru/RuO₂/SiO₂ /Si 기관에 성장한 PZT 박막의 경우 PZT (110) 방향으로 강한 결정성을 나타내었다. PZT 박막은 하부전극에 따라 서로 다른 전기적 특성을 나타내어 Pt 전극위에 성장한 PZT 박막은 잔류분극(P_r)은 P_r=6 μC/Cm² 항전계 (E_c)는 E_c=35kV/cm을 나타내었으며 Ru/RuO₂ 전극위에 성장한 PZT 박막은 P_r=16.9 μC/Cm² 항전계 (E_c)는 E_c=140kV/cm을 나타내었다. Ru/RuO₂ 전극위에 성장한 PZT 박막의 피로 특성은 10⁹ cycle 실행이후 어떠한 변화도 나타나지 않았다.

[참고 문헌]

- [1]. Y. Su, "Ferroelectric Materials and Their Applications", North-Holland, New York, 1991.
- [2]. S. L. Swartz and V. E. Wood, "Ferroelectric Thin Films", Condensed Matter News, 2 Vol. 1, No. 5, 1992.
- [3]. S. Onishi, "A Half-micron Ferroelectric Memory Cell Technology with Stacked Capacitor Structure." 1994 IEDM Tech. Digest, pp. 843, 1994.
- [4]. Orlando Auciello, James F. Scott, and Ramamoorthy Ramesh, "The Physics of Ferroelectric Memories" Physics Today, July, pp 22, 1998.
- [5]. H. N. Al-Shareef, K. D. Gifford, S. H. Rou, P. D. Hren, O. Auciello and A. I. Kingon, "Electrodes for Ferroelectric Thin Films", Integrated Ferroelectrics, Vol. 3, pp. 321, 1993.
- [6]. Kazuhide Abe, "PZT Thin Film Preparation on Pt-Ti Electrode by RF Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, pp. 2152, 1993.
- [7]. R. Ramesh, Thin film ferroelectric materials and devices, pp. 221(1997).
- [8]. Colla, E. L., Kholkin, A. L., Taylor, D., Tagantsev, A. K., Brooks, K. G. and Setter, N., Micro-electronic Engineering, 1995.