

Ru/RuO₂ 하부전극에 성장한 PZT 박막의 전기적 특성 연구

Electrode properties of PZT thin films grown on Ru/RuO₂ bottom electrode

최장현, 강현일, 김응권, 박 영, 송준태

(Jang-hyun Choi, Hyun-li Kang, Eung-kwon Kim, Young Park, Joon Tae Song)

Abstract

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) thin films deposited on the Pt/Ti and Ru/RuO₂ bottom electrode by rf magnetron sputtering method. Ru/RuO₂ bottom electrode deposited on the p-type wafer as Ru thickness by in-situ process. Our results show that all PZT films indicated perovskite polycrystalline structure with preferred orientation (110) and no pyrochlore phase is observed. A well-fabricated RuO₂/PZT /Ru(100nm)/RuO₂ capacitor showed a leakage current density in the order of 2.13×10^{-7} A/cm² as 100 kV/cm, a remanent polarization of 7.20 μ C/cm², and a coercive field of 58.37 kV/cm. The results show that the new Ru/RuO₂ bottom electrodes are expected to reduce the degradation ferroelectric fatigue and excellent ferroelectric properties.

Key Words : PZT, bottom electrode, in-situ, thin film, Ru/RuO₂.

1. 서 론

현재 Ferroelectric Random Access Memory (FRAM) 소자의 커패시터 재료로서 가장 활발히 연구되고 있는 물질은 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT), SrBi₂Ta₂O₃ (SBT), Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (BST) 등이 있다. 이중 PZT는 perovskite 구조의 PbTiO₃와 PbZrO₃의 고용체로서 큰 잔류 분극량과 박막의 형성 온도가 낮아 Si 기초 메모리 공정에 우수한 적합성 등의 장점을 가지고 있어 차세대 FRAM 소자로서 이용될 가능성이 높은 물질이다. 이러한 PZT 커패시터는 전극 물질과 배열에 많은 영향을 받고 있다.[1] 그래서, 현재 PZT 커패시터 전극 물질로서 가장 많이 연구 되고 있는 물질은 Pt, RuO₂이다. Pt 전극은 perovskite상 형성이 용이하고 낮은 누설 전류 특성을 갖는 장점이 있지만 읽기/쓰기가

반복되는 동안 domain pinning, electron charge trapping, dendritic growth에 의한 산소결핍층이 non-switching층을 형성하여 잔류분극의 감소로 피로 특성의 단점을 가지고 있다.[2] 이러한 피로 특성을 개선하기 위해 산화물 전극, cation ion 첨가 등이 연구 되고 있다.[3] 그중 산화물 전극은 피로 특성은 우수한 장점이 있지만, perovskite상 형성이 어렵고 높은 누설 전류값을 갖는 단점이 있다. 최근에는 이러한 금속과 산화물 전극의 장점만을 이용한 금속/산화물 전극인 Pt/RuO₂ 등이 연구되고 있다.[4] 그러나 Pt/RuO₂의 경우 여러 target을 사용 해야하는 공정상의 어려움이 있어 새로운 방향의 전극형태가 요구된다. 본 연구에서는 rf-magnetron sputtering 이용 RuO₂ 성장시 단일 Ru target 만을 사용 산소 분압 만으로 in-situ 공정으로 새로운 하부 이중전극 형태의 Ru/RuO₂ 하부 전극에 성장한 RuO₂/PZT/Ru/RuO₂ 커패시터 구조를 만들었다. 이 새로운 형태의 이중 전극 구조와 Pt/Ti의 일반 적인 구조를 비교 분석위해 SEM (Scanning electron microscopy), XRD

성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학과
(수원시 천천동 300번지)
Fax: 031-290-7159
E-mail : motion75@ece.skku.ac.kr

표 1. PZT, Ru, RuO₂ 박막의 증착 조건

Table 1. Experimental conditions for the deposition of PZT, Ru and RuO₂ thin films

	RuO ₂	Ru	PZT
Base pressure	5×10 ⁻⁶ Torr	5×10 ⁻⁶ Torr	5×10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	3×10 ⁻³ Torr	2×10 ⁻³ Torr	3×10 ⁻³ Torr
Target	Ru	Ru	Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃
O ₂ /Ar ratio	50/50	0/100	20/80
Deposition temperature	400 °C	300 °C	300 °C
Sputtering time	12 min	40, 260 sec	60 min
Substrate	SiO ₂ /p-type Si	RuO ₂ /SiO ₂ /Si	Ru(25nm,100nm)/RuO ₂
RF power	150 W	150 W	150 W
Target to substrate distance	7 cm	7 cm	7 cm

(X-ray diffraction)등 구조적 특성 분석과 hysteresis loop, 누설전류등 전기적 특성 분석을 하였다.

2. 실험

본 논문에 사용된 기판은 thermal oxide를 400 nm 성장된 p-type silicon wafer를 사용하였다. 박막 성장은 reactive rf magnetron sputtering(13.56 MHz)을 이용하여 챔버 내 불순물의 오염을 막기 위해 초기 진공을 5×10⁻⁶ torr 이상의 진공도를 유지하였다. 하부 전극과 PZT의 증착 방법은 표 1에 정리 하였다. Target은 cerac사의 Ru Φ=2 inch, 99.999% 사용하였고, PZT는 PbO의 휘발을 보상하기 위해 5% Pb excess된 single ceramic target의 Φ=2 inch, 99.999%를 사용하였다. Ru/RuO₂ 전극은 RuO₂ 증착 후 상온까지 감은 한 후 300 °C에서 in-situ 공정으로 증착하였고, 650 °C에서 2분간 RTA(rapid thermal annealing) 법으로 vacuum 분위기에서 열처리 하였다. 그리고 Pt/Ti 전극은 reactive rf-magnetron sputtering 방법으로 Pt를 150 nm의 두께로 증착하였고, 산화막과 Pt 전극의 계면특성을 좋게 하기 위해서 Pt를 증착 하기 전에 Ti를 75 nm의 두께로 증착하였다. 제작된 하부 전극 위에 reactive rf-magnetron sputtering 방법으로 기판온도 300°C에서 PZT 박막을 성장하였고, PZT는 700°C에서 2분간 RTA로 산소 분위기에서 열처리 하였다.

제작된 박막의 상형성 과정과 결정구조는 PZT 후열처리 이후 Mac Science M18XHF-SRA를 이용 XRD 측정했고, 표면의 미세구조는 Philips XL30FRG ESEM를 이용 SEM을 측정하였다.

PZT 박막의 전기적 특성 분석을 위해 dot mask를 이용 rf magnetron sputtering 방법으로 RuO₂ 상부 전극은 200 nm 두께로 3.64×10⁻⁴ cm²의 넓이로 증착하여 MFM (metal-ferroelectric-metal) 구조의 커패시터를 형성하였다. 누설전류 밀도는 Keithley 617 electron meter를 이용하였고, 강유전체 P-E hysteresis loop는 Radiant사의 RT-66A를 이용하여 측정하였다

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Ru/RuO₂ 이중 전극과 Pt/Ti 전극에 성장한 PZT 박막의 결정 상변화 과정 규명하기 XRD로 분석하였다. 그림 1는 각 하부 전극 위에 성장한 PZT 박막을 RTA로 700°C에서 2분간 열처리한 후 XRD 결과를 나타내었다. Ru/RuO₂, Pt/Ti 하부 전극위에 성장한 PZT 박막 모두 (110) 방향으로 우선 성장했으며, (100), (111), (200), (211) 방향의 다결정성이 관찰되었다. Pt/Ti 전극은 우수한 (110) 방향의 결정을 보였고, Ru/RuO₂ 전극은 Ru의 두께가 증가 할수록 결정상의 형성에는 뚜렷한 변화를 주지 못했지만, PZT (110) 방향의 결정성이 우수한 것으로 나타났으며, 하부 전극의 Ru (101) 방향도 관찰 할 수 있었다. 이는 하부의 Ru 두께의 증가가 하부 전극 Ru 결정성의 증가는 물론이고, PZT의 결정성을 향상 시키는 것을 알 수 있다.

그림 2은 Pt, Ru/RuO₂ 전극 위에 증착한 PZT 박막의 표면 SEM 사진이다. 각각의 시편들은 XRD 측정 결과에서 나타난 것 처럼 결정화된 grain들을 관찰 할 수 있다. 그러나, Ru 25nm의 경우는 약간 어두운 부분이 관찰되었는데, 이는 하부전극의

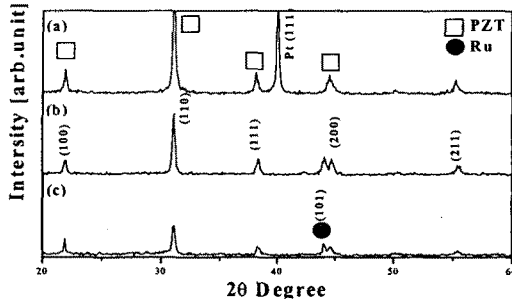


그림 1. 하부 전극에 따른 PZT 박막의 XRD 분석
 (a) Pt/Ti (b) Ru(25nm)/RuO₂ (c) Ru(100nm)/RuO₂.

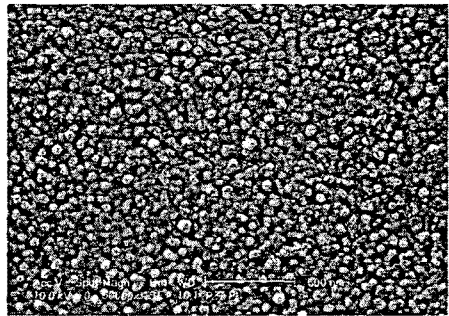
Fig 1. XRD diffraction patterns of PZT thin films as bottom electrodes
 (a) Pt/Ti (b) Ru(25nm)/RuO₂ (c) Ru(100nm)/RuO₂.

RuO₂에서 산소의 공공들이 얇은 Ru 계면으로 diffusion하여 PZT 표면에 영향을 주었으며, Ru 100nm의 경우는 Ru 전극이 두꺼워 RuO₂의 산소 공공들의 영향을 적게 받은 것으로 사료된다. 그리고 Pt와 Ru 100nm 하부 전극의 PZT 표면 미세구조가 큰 차이를 보이지 않았으며, 작은 결정입자가 균질하게 분포되어 있는 것을 관찰 할 수 있다.

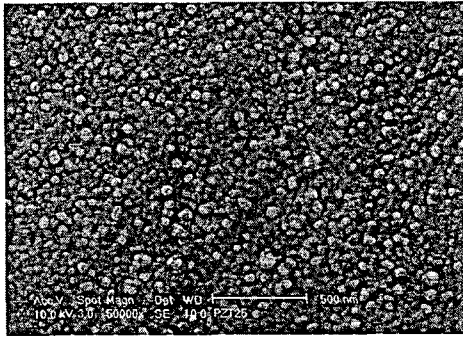
그림 3에 P-E 이력 곡선 특성을 나타내었다. 각 하부 전극에 관계없이 전형적인 hysteresis 이력곡선 특성이 나타났으며 이는 XRD, SEM 결과 proveskite 상이 존재하는 것과 일치한다. Pt/Ti 잔류분극(Pr)과 항전계(Ec) 값은 각각 9.29 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 53.39 kV/cm이고, Ru 15nm는 각각 7.35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 95.85 kV/cm 이며, Ru 100nm는 각각 7.20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 58.37 kV/cm이다. Ru/RuO₂ 이중 전극의 경우 Ru 두께 증가가 잔류분극 값에서는 크게 영향을 주지 못했지만, 항전계 값의 변화는 큰 차이를 보였다. 이는 Ru 두께가 증가 함에 따라 PZT의 결정성의 향상을 보인 XRD 결과와 일치한다.

그림 4는 PZT 하부 전극 구조에 따른 I-V 특성을 나타내었다. 인가 전계에 따른 누설 전류는 비선형적으로 증가 하였다. 전계 100 kV/cm에서 하부 전극에 따른 누설 전류는 값은 각각 Pt/Ti는 $3.09 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$, Ru 25nm는 $2.11 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, Ru

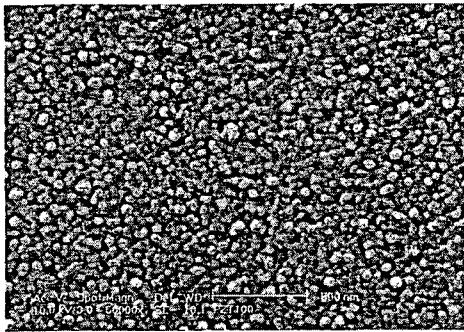
100nm는 $2.13 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다. 이와 같이 Ru 층이 증가 할수록 우수한 누설 전류 특성을 보였다. 이는 Ru 층의 증가가 RuO₂의 산



(a)



(b)



(c)

그림 2. 하부 전극에 따른 PZT 박막의 SEM 사진
(a) Pt/Ti (b) Ru(25nm)/RuO₂ (c) Ru(100nm)/RuO₂.

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

소의 diffusion을 억제에 따른 것이라고 할 수 있다. 그리고 저 전계에서는 Ru 100nm와 Pt가 비슷한 누설전류 특성을 보였으나 고전계로 갈수록 Ru 100nm의 누설이 증가하였다. 이는 XRD 결과로부터 결정 구조상 결합 밀도 차이에서 기인한 것으로 해석 할 수 있다.

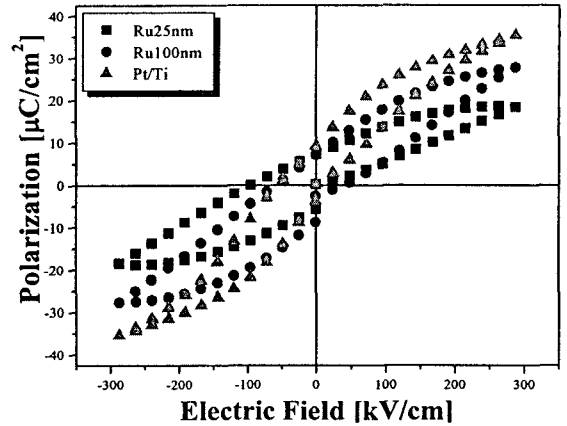


그림 3. 하부 전극에 따른 PZT 커패시터 박막의 P-E 이력곡선.

Fig 3. P-E hysteresis loops of PZT capacitors as bottom electrode.

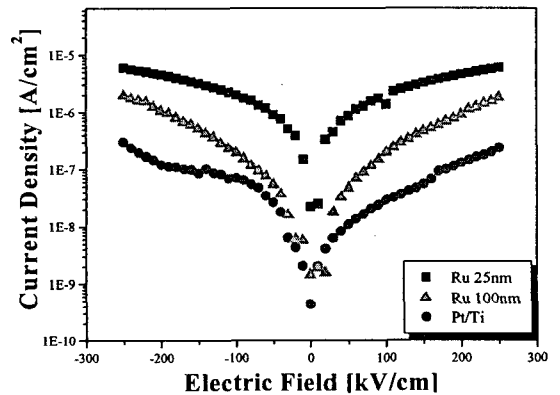


그림 4. 하부 전극에 따른 PZT 박막의 J-E 특성.

Fig 4. The current density versus field characteristic of PZT thin films as bottom electrode.

4. 결론

Rf magnetron sputtering 법을 이용하여 Pt/Ti, Ru/RuO₂ 기판 위에 PZT 박막을 증착시켰다.

Ru/RuO₂ 하부 전극은 Ru 두께에 따른 in-situ 공정으로 25, 100 nm 증착시켰다. 제작된 PZT 박막 시료에 대하여 결정학적, 전기적 특성을 조사하였다. XRD와 SEM 사진으로부터 박막은 안정된 페로브스카이트 결정상이 나타났으며, (110)방향의 우선 성장을 보였다. Ru의 두께가 증가 할수록 높은 강유전체 커패시터 특성을 나타냈으며, Ru 100nm 일 때 잔류 분극과 항전계 값은 각각 7.20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 58.37 kV/cm이고, 누설전류는 100 kV/cm에서 $2.13 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 이었다. Ru/RuO₂ 이중 전극은 요즘 많이 연구되고 있는 Pt/RuO₂ 구조의 공정상의 어려움을 단일 target 만으로도 우수한 강유전체 특성을 얻을수 있는 새로운 하부 전극 구조이다.

[참고문헌]

- [1] Y. Park, et al, "Pt and RuO₂ bottom electrode effects on Pb(Zr,Ti)O₃ memory capacitors", J.J.A.P, Vol. 38, p. 6801, 1999.
- [2] H. N. Al-Shareef, et al, "Phase evolution and annealing effects on the electrical properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films with RuO₂ electrodes", Thin solid films, Vol. 256, p. 73, 1995.
- [3] J. H Ahn, W. J Lee, H.-G Kim, "Oxygen diffusion through RuO₂ bottom electrode of integrated ferroelectric capacitors", Materials letters, Vol. 38, p. 250, 1999.
- [4] S. H Kim, et al, "The effects of PbTiO₃ thon template layer and Pt/RuO₂ hybrid electrode on the ferroelectric properties of sol-gel derived PZT thin film", Thin solid films, Vol. 325, p. 72, 1998.