

## Ru/RuO<sub>2</sub> 전극에 성장한 PZT 박막의 특성에 관한 연구

### Properties of PZT Thin Film on the Ru/RuO<sub>2</sub> Electrode

강현일, 최장현, 박 영, 송준태

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

#### Abstract

The structural and electrical properties of PZT (lead zirconate titante) thin films grown on Pt (platinum) and Ru/RuO<sub>2</sub> (ruthenium/ruthenium oxide) electrodes were investigated. Thin films of PZT were deposited on a variety of electrodes using the rf-magnetron sputtering process. PZT films exhibited polycrystalline structure with strong PZT (100) plane and weak (211) plane for an optimized Pt electrode and (100), (101), (111), (200), (210), (211) planes for Ru/RuO<sub>2</sub>. Switching polarization versus fatigue characteristic of Pt/Ti electrodes showed 20% degradation up to  $1 \times 10^9$  cycles. No significant fatigue was observed in the films on Ru/RuO<sub>2</sub> electrodes up to  $1 \times 10^9$  test cycles. The results show that the new Ru/RuO<sub>2</sub> bottom electrodes are expected to reduce the degradation of ferroelectric fatigue.

**Key Words** : PZT, Ru, RuO<sub>2</sub>, Hysterisis loop, Rf-magnetron sputtering

#### 1. 서 론

최근 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>를 압전성, 강유전성을 이용한 비휘발성기억소자, saw filter, microstrip antenna 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1]. 특히 PZT 박막은 벌크와는 다르게 하부전극과 박막간의 계면상태에 따라 구조적 특성 및 전기적 특성이 크게 달라지므로, 다양한 금속 (Pt, Ir, Pd) 이나 금속 산화물 (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>) 전극이 응용되고 있다[2-5]. Pt와 같은 금속 전극의 경우 페로브스카이트상 형성이 용이하고, 높은 일함수로 인한 낮은 누설전류특성 및 유전 열화 특성이 우수하여 PZT 박막 성장의 주요 전극으로 활용되고 있다 [6]. 산화물 전극의 경우 박막 계면간의 산소공공 및 charge trapping과 domain pinning에 의한 피로특성을 완화시키는데 집중되고 있다[7]. 특히

RuO<sub>2</sub>는 낮은 비저항과 열적 안정성, 확산 방지막 특성을 가지고 있어 PZT 박막 하부전극으로 많은 연구가 이루어지고 있다[8]. 또한 금속 산화물 전극간의 장, 단점을 고려하여 금속/산화물 전극 구조의 Pt/RuO<sub>2</sub> 형태의 이중전극 형태가 보고되고 있다[9]. 그러나 Pt/RuO<sub>2</sub> 전극의 경우 여러 타겟을 사용해야하는 공정상의 어려움이 있어 새로운 방향의 전극형태가 요구된다.

본 연구에서는 rf-magnetron sputtering 방법을 사용하여 in-situ 공정으로 단일 Ru 타겟을 사용하여 산소 분압에 의한 이중전극 형태의 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극을 성장하였고, 기존에 가장 많이 상용화 되어 있는 Pt/Ti 전극과 본 논문에서 실험한 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극의 구조적, 전기적 특성을 비교하여 PZT 박막의 새로운 전극으로서 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극의 가능성을 고찰하였다.

성균관대학교 정보통신공학부  
(수원시 천천동 300,  
Fax: 031-290-7159  
E-mail : khi@ece.skku.ac.kr)  
2002년 3월 15일 접수, 2002년 4월 24일 1차 심사완료,  
2002년 6월 14일 2차 심사완료, 2002년 7월 12일 최종 심사 완료

#### 2. 실험

본 연구에서 사용된 기관은 열산화막에 의해

SiO<sub>2</sub>가 400 [nm] 성장된 p-type silicon wafer를 사용하였다. PZT 박막의 하부전극은 rf-magnetron sputtering 방법으로 Ru 타겟( $\Phi = 2$  inch, 99.999%)을 사용하여 RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si의 구조로 RuO<sub>2</sub> 박막을 제조하였으며 성장시 기판온도는 400 [°C], rf-power는 150 [W], 성장압력은  $5 \times 10^{-3}$  [torr]이었다. Ru/RuO<sub>2</sub> 이중 구조의 하부전극은 Ru 타겟을 이용하여 기판온도 400 [°C], Ar/O<sub>2</sub> 분압비는 15/17, 기판거리 7 [cm]에서 RuO<sub>2</sub> 전극을 170 [nm] 성장 후 반응성 가스인 Ar만을 주입하여 in-situ 공정으로 130초 동안 증착하여 50 [nm]의 Ru 전극을 RuO<sub>2</sub> 위에 성장하여 Ru/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 구조의 기판을 제조하였다.

Pt/Ti 전극은 rf-magnetron sputtering 방법으로 Pt를 150 [nm]의 두께로 증착하였고, 산화막과 Pt 전극의 계면특성을 좋게 하기 위해서 Pt를 증착하기 전에 Ti를 75 [nm]의 두께로 증착하였다. 제작된 하부전극들 위에 rf-magnetron sputtering 방법으로 기판온도 300 [°C]에서 400 [nm]의 두께로 PZT 박막을 성장하였다.

PZT 타겟은 Zr/Ti mole 비가 52/48인 단일 세라믹 타겟 (순도 99.9%, Super-conductive company)을 사용하였으며, 고온성장시 발생하는 Pb 휘발을 보상하기 위하여 5 mole%의 Pb를 excess로 첨가하였다. PZT 박막의 열처리에는 할로겐 램프 가열방식인 RTA(rapid thermal anneal)법을 이용하여 산소 분위기 하에서 3분간 700 [°C]에서 열처리 하였다. 하부전극 변화에 따른 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 X-ray diffractometer (Mac Science M1 8XHFSRA, Cu target, 1.54Å, Ni filter)를 사용하여 2 $\theta$  X선회절의 범위에서 분석하였으며, 증착된 박막의 미세구조는 scanning electron microscopy (Philips XL30FEG ESEM)를 이용하여 후열처리 이후 PZT 박막의 미세구조를 관찰하였다. PZT 박막의 전기적 특성 측정을 위하여 금속 도트 마스크를 이용 PZT 박막의 상부에 rf-magnetron sputtering 방법으로  $3.63 \times 10^{-4}$  [cm<sup>2</sup>]의 상부 전극 Pt를 증착하여 MFM (Metal-Ferroelectric-Metal) 구조의 캐패시터를 형성하였다. Hysteresis loop 및 fatigue 특성은 Radiant사의 RT-66 A를 이용 virtual ground mode에서 측정하였고, 누설전류 밀도는 Keithley 617 programmable electrometer를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Ru/RuO<sub>2</sub> 이중 전극과 Pt 전극에 성장한 PZT 박막의 결정 상변화 과정을 규명하기 위해 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판과 Ru/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 성장한 PZT 박막의 결정성을 XRD로 분석하였다. 그림 1에 각 하부 전극 위에 성장한 PZT 박막을 RTA에서 700 [°C] 3분간 열처리한 후 기록한 XRD 분석을 나타내었다. Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막은 (101) 면으로 우선 성장하였고 (100), (111), (200), (210), (211) 면의 다결정성과 약간의 잔여 파이로클로르상이 관찰되었다. Pt/Ti 전극 위에 성장한 PZT 박막은 안정한 페로브스카이트 결정상인 PZT (101) 면으로 강한 결정성을 보인다.

그림 2에 하부전극 변화에 따른 PZT 박막의 SEM 표면 사진을 나타내었다. Pt/Ti 전극에 성장한 PZT 박막은 표면사진에서 볼 수 있는 바와 같이 기판위에 균일하게 성장되었다. Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막의 경우 표면에 crack이 생기고 치밀성이 결여되어 있음을 볼 수 있다. 이는 700 [°C]의 후열처리 공정 중 RuO<sub>2</sub> 전극에 포함된 산소의 영향이라고 사료된다. 이러한 하부 전극에 따른 PZT 박막의 결정구조는 서로 다른 전기적 특성을 예측할 수 있다.

Pt/Ti 와 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장된 PZT 박막의 전기적 특성을 비교 분석하기 위해 J-E, P-E 및 피로특성을 측정하였다. 그림 3은 PZT 박막을 700 [°C], 3분간 RTA 처리한 후, 인가전계에 따라 측정된 J-V특성 그래프이다. 인가 전계가 상승함에 따라 누설전류값도 상승하였고 누설전류값은

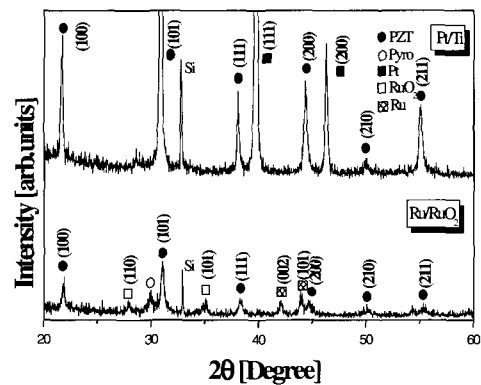
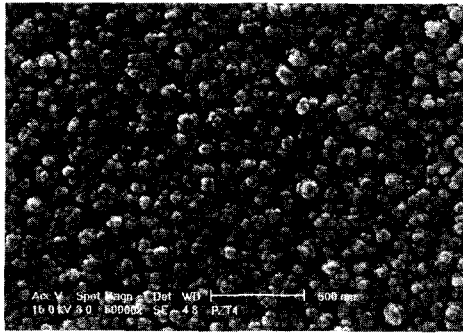
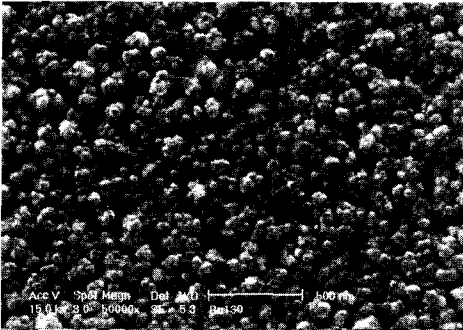


그림 1. 하부전극 변화에 따른 PZT 박막의 XRD.  
Fig. 1. XRD patterns of PZT thin films deposited on various bottom electrodes.



(a)



(b)

그림 2. 하부전극 변화에 따른 PZT 박막의 SEM 표면사진 (a) PZT/Pt/Ti (b) PZT/Ru(50 [nm])/RuO<sub>2</sub>.

Fig. 2. SEM surface morphology of PZT thin films deposited on various bottom electrodes (a) PZT/Pt/Ti (b) PZT/Ru(50 [nm])/RuO<sub>2</sub>.

(+) 전압과 (-) 전압에서 대칭적으로 나타났다. 각 하부전극에 누설 전류는 50 [kV/cm]의 전계에서 Pt/PZT/Pt/Ti 커패시터의 경우  $9.29 \times 10^{-8}$  [A/cm<sup>2</sup>], Pt/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub> 커패시터의 경우는  $1.71 \times 10^{-7}$  [A/cm<sup>2</sup>]를 나타내었다.

Pt/Ti 전극 위에 성장한 PZT박막의 경우 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극을 사용한 경우보다 낮은 누설전류 값을 보이는데 이것은 Ru와 RuO<sub>2</sub>의 일함수가 각각 4.71 [eV], 5.1 [eV]로 PZT의 일함수 4.0 [eV]와 차이가 작으나 Pt의 일함수 값이 5.34 [eV]로 커서 유전체와 계면에서 쇼트키 접촉을 이루어 높은 쇼트키 장벽을 형성하기 때문이다[10].

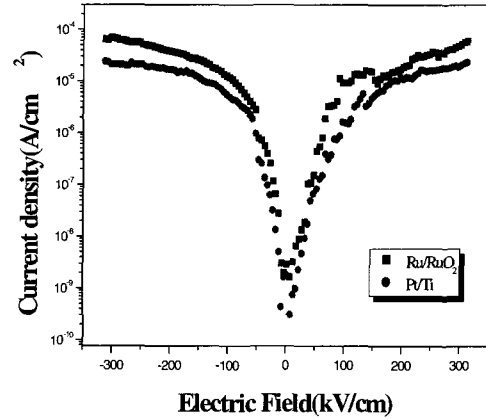


그림 3. 하부전극 변화에 따른 J-E곡선.

Fig. 3. The current density versus voltage characteristic of PZT/Pt/Ti and PZT/Ru/RuO<sub>2</sub> capacitor for various bottom electrodes.

커패시터의 이력특성을 그림 4에 나타내었다. Pt/Ti, Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막 모두 전형적인 이력특성을 나타내었으며 이러한 결과는 XRD 결과와 일치한다. Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막의 Pr(remanent polarization) = 9.2 [μC/cm<sup>2</sup>], Ec(coercive fields) = 37.3 [kV/cm] 값을 가지고, Pt/Ti 전극에 성장한 PZT 박막의 Pr = 13.0 [μC/cm<sup>2</sup>], Ec = 93.2 [kV/cm]을 가진다. SEM 사진에서 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막의 grain size가 Pt/Ti 전극에 성장한 PZT 박막의 grain size 보다 크지만 더 작은 잔류분극값을 나타내는 것은 하부전극변화에 따른 일함수 차이 때문이라 사료된다[11]. Pt/Ti 전극 위에 성장한 PZT박막의 loop가 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막의 loop 보다 경사져 있으며 큰 잔류 분극 값과 항전계 값을 보인다. 이것은 Pt/Ti 전극 위에 성장한 PZT 박막이 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막 보다 우수한 결정성을 보이기 때문이다.

그림 5에 하부전극 변화에 의한 PZT 박막의 피로특성 곡선을 나타내었다. fatigue 특성을 부분적으로 [I I], [II], [III] 3부분으로 나눌 수 있다 [12,13]. N을 switching cycle의 number라 하면 [I] N < 10<sup>4</sup> 영역의 경우 Pt/PZT/Pt/Ti 커패시터가 Pt/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub> 커패시터보다 switching

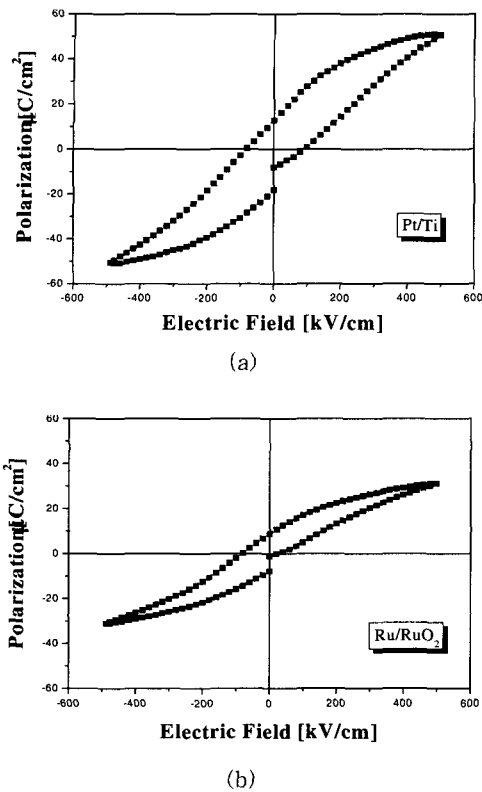


그림 4. 하부전극 변화에 따른 PZT박막의 이력곡선  
(a) PZT/Pt/Ti (b) PZT/Ru(50[nm])/RuO<sub>2</sub>.

Fig 4. P-E hysteresis loop of Pt/PZT/Pt/Ti and Pt/PZT/Ru(50 nm)/RuO<sub>2</sub> capacitor for various bottom electrodes (a) PZT/Pt/Ti (b) PZT/Ru(50 [nm])/RuO<sub>2</sub>.

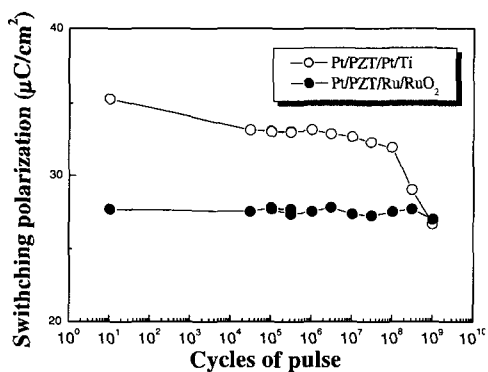


그림 5. 하부전극에 따른 PZT 박막의 피로특성.  
Fig 5. Fatigue characteristics of PZT films for various bottom electrodes.

polarization이 급격히 선형적으로 감소하는 전형적인 fatigue 특성을 볼 수 있다. [II III]  $10^4 < N < 10^8$  영역에서는 Pt/PZT/Pt/Ti 커패시터에서 포획된 공간 전하에 의해 낮은 switching 전하 값을 보이고 있으며 pulse cycle이 증가함에 따라 switching 전하 값이 감소하는 현상이 나타났다. [III]  $N > 10^8$  영역은 가장 중요한 degradation이 일어나는 영역으로 Pt/PZT/Pt/Ti 커패시터의 경우  $N = 10^9$  에서 20% degradation 현상을 볼 수 있으나 Pt/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub> 커패시터의 경우는 거의 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 계속되는 분극 반전으로 인한 전극, 강유전체 계면간의 산소공공의 영역이 강유전체 내부로 성장되어 나타난 것으로 사료된다[14].

#### 4. 결론

본 논문에서는 rf-magnetron sputtering으로 성장한 Pt/Ti, Ru/RuO<sub>2</sub> 하부 전극위에 형성시킨 PZT 박막의 구조적, 전기적 특성에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Pt/Ti, Ru/RuO<sub>2</sub> 하부 전극 위에 PZT 박막 성장시 Pt/Ti 하부 전극위에 증착한 PZT 박막이 Ru/RuO<sub>2</sub> 하부 전극 위에 증착한 PZT 박막 보다 더 치밀한 구조와 강한 결정성을 나타내었다.

(2) 누설 전류는 50 [kV/cm] 전계 부분에서 Pt/PZT/Pt/Ti 커패시터의 경우  $9.29 \times 10^{-8}$  [A/cm<sup>2</sup>], Pt/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub> 커패시터는  $1.71 \times 10^{-7}$  [A/cm<sup>2</sup>]의 값을 나타내었고, Ru/RuO<sub>2</sub> 전극위에 성장한 PZT 박막은  $P_r = 9.2$  [ $\mu\text{C}/\text{Cm}^2$ ],  $E_c = 37.3$  [kV/cm] 값을 가지고, Pt/Ti 전극에 성장한 PZT 박막은  $P_r = 13.0$  [ $\mu\text{C}/\text{Cm}^2$ ],  $E_c = 93.2$  [kV/cm]을 가진다. Fatigue 측정 결과는 Pt/PZT/Pt/Ti 커패시터의 경우  $N = 10^9$ 에서 20%로 degradation 현상을 볼 수 있었다. 반면에 Pt/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub> 커패시터의 경우는  $N = 10^9$  까지 degradation 현상이 나타나지 않았다. 이와 같은 결과로부터 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극은 Pt/Ti 전극에 비해 우수한 degradation 특성을 나타내었다.

이러한 결과는 Pt 전극을 사용한 커패시터가 이력 특성, J-E 곡선은 더 좋은 특성을 보였으나 금속 전극에 나타나는 전형적인 degradation이 금속/산화물 전극 극복 가능하다는 것을 확인 할 수 있었다. 본 연구에서 사용한 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극은 최근 많이 연구되고 있는 Pt/RuO<sub>2</sub> 전극과 같이 공정에

서 나타나는 어려움을 Ru 단일 타겟을 사용하여 공정을 축소하고 금속/산화물 이중전극을 구현함으로써 해결 할 수 있으리라 본다.

### 참고 문헌

- [1] J. T. Song, I. H. Jo, and Y. H. Kim, "Frequency agile microstrip patch antenna using piezoelectric substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 515, 2001.
- [2] 김광호, "졸-겔법으로 형성한 강유전체 PZT 박막의 고온 단시간 열처리 효과 및 전자 디바이스에의 응용", *전기전자재료학회논문지*, 7권, 2호, p. 152, 1994.
- [3] 우형관, 하용만, 오승재, 송준태, "주파수 조정이 가능한 PZT air-gap antenna", *한국전기전자재료학회 2001하계학술대회논문집*, p. 772, 2001.
- [4] 박영, 정세민, 문상일, 정규원, 김성훈, 송준태, 이준신, "PZT 강유전체 박막 캐패시터와 하부전극에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 7호, p. 592, 1999.
- [5] Li Jian Meng and M. P. dos Santos, "A study of residual stress on rf reactively sputtered RuO<sub>2</sub> thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 375, No. 1-2, p. 29, 2000.
- [6] H. J. Nam, D. K. Choi, and W. J. Lee, "Formation of hillocks in Pt/Ti electrodes and their effects on short phenomena of PZT films deposited by reactive sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 371, No. 1-2, p. 264, 2000.
- [7] J. H. Ahn, W. J. Lee, and H. G. Kim, "Oxygen diffusion through RuO<sub>2</sub> bottom electrode of integrated ferroelectric capacitors", *Materials Lett.*, Vol. 38, p. 250, 1999.
- [8] Keiko Kushida Abdelghafar, Hiroshi Miki, Fumiko Yano, and Yoshihisa Fujisaki, "IrO<sub>2</sub>/Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(PZT)/Pt ferroelectric thin film capacitors resistant to hydrogen annealing damage", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, L1032, 1997.
- [9] S. H. Kim, Y. S. Choi, C. E. Kim, and D. Y. Yang, "The effects of PbTiO<sub>3</sub> thin template layer and Pt/RuO<sub>2</sub> hybrid electrode on the ferroelectric properties of sol-gel derived PZT thin film", *Thin Solid Films*, Vol. 32, No. 1, p. 72, 1998.
- [10] In K. Yoo and Seshu B. Desu, "Leakage current mechanism and accelerated unified test of lead zirconate titante thin film capacitors", *ISAF 92 Proceedings*, p. 225, 1992.
- [11] S. H. Kim, Y. S. Choi, and C. E. Kim, "Preparation of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> thin films on Pt/RuO<sub>2</sub> double electrode by a new sol-gel route", *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No. 6, p. 1576, 1997.
- [12] 고가연, 이은구, 박진성, 이종국, 이우선, 이재갑, "Sol-gel법에 의한 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>박막의 강유전체 특성", *한국재료학회논문지*, 7권, 6호, p. 479, 1999.
- [13] E. L. Colla, A. L. Kholkin, D. Taylor, A. K. tagantsev, K. G. Brooks, and N. Setter, "Characterisation of the fatigued state of ferroelectric PZT thin-film capacitors", *Microelectronic Engineering*, Vol. 29, No. 1, p. 145, 1995.
- [14] R. Ramesh, "Thin Film Ferroelectric Materials and Devices", *Kluwer Academic Publishers*, p. 221, 1997.