

루테늄 전극위에 증착된 PZT 박막의 전기적 및 강유전 특성

The Electric and Ferroelectric of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thin Films Deposited on Ruthenium Electrodes

황 현 석* · 유 영 식** · 임 윤 식*** · 강 현 일†

(Hyun Suk Hwang · Youn Sik Yu · Yun-Sik Lim · Hyun-il Kang)

Abstract - Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃(PZT) thin films deposited on Ru/RuO₂ bottom electrode that grown for in-situ progress used rf magnetron sputtering method. We investigated the dependence of the crystalline and electrical properties in the way of capacitors PZT thin films. Our results show that all PZT films indicated polycrystalline perovskite structure with preferred orientation (110) and no pyrochlore phase is observed. The electric properties of the Ru improved with increasing Ru thin films thickness. A well-fabricated Ru/PZT/Ru (100 nm) /RuO₂ capacitor showed a leakage current density in the order of 2.03×10^{-7} A/cm² as a 50 kV/cm, a remnant polarization (Pr) of 9.22 μ C/cm², and a coercive field (-EC) of -32.22 kV/cm. The results show that Ru/Ru/RuO₂ bottom electrodes are expected to reduce the degradation ferroelectric fatigue and excellent ferroelectric properties.

Key Words : PZT, Perovskite, Leakage current, Ruthenium

1. 서 론

강유전체 박막은 영구 쌍극자 모멘트에 의해 자발 분극이 형성되면, 외부 전기에 의해 분극 방향을 반전시킬 수 있는 물질이다. 특히 PZT는 Pb계 페로브스카이트 구조의 강유전체는 강유전성, 압전성, 초전성 및 전기광학 특성이 우수하여 휘발성 및 비휘발성 메모리 소자, 액츄에이터, IR 센서, SAW(Surface Acoustic Wave) filter, 적외선 감지소자 및 각종 전자부품 재료로서 주목받고 있다[1-3]. 현재 연구되는 PZT 박막의 제조 방법으로는 DC/RF magnetron sputtering 법 MOCVD법, laser ablation법과 sol-gel법 등이 있다[4,5]. 이러한 방법 중에 RF magnetron sputtering법은 플라즈마를 target에 국한시켜 플라즈마 밀도를 높여서 방전전압이 낮아도 큰 전류를 얻을 수 있으므로 비교적 불순물이 적고, 높은 에너지의 원자들이 기판에 증착 되어 결정성이 좋으며, 증착 조건의 조절이 용이하여 양질의 박막을 쉽게 제작할 수 있다는 이점이 있다. PZT의 전극 재료로는 perovskite상 형성이 용이하고 낮은 누설 전류 특성을 갖는 장점이 있는 Pt(Platinum), Ir(Iridium) 또는 Ru(Ruthenium) 같은 금속전극이 사용되고 있다[6]. 그러나 이러한 금속전극은 읽기/쓰기가 반복되는 동안 domain pinning, electron charge trapping, dendritic growth등에 의한 산소 결핍 층이

non-switching층을 형성하여 잔류분극을 감소시키는 피로 특성이 나타나는 단점을 가지고 있다. 이러한 피로 특성을 개선하기 위해 산화물 전극인 RuO₂, IrO₂ 연구되고 있으나 우수한 피로특성을 갖지만 perovskite상 형성이 어렵고 높은 누설 전류 값을 갖는 단점이 있다. 때문에 최근 금속전극과 산화물전극의 장단점을 고려하여 금속전극/산화물의 Pt/RuO₂ 또는 Pt/IrO₂ 형태의 이중 전극 등이 각각 연구되고 있다. 그러나 서로 다른 종류의 전극을 사용할 경우 공정상에 어려움이 있다[7].

본 연구에서 제안한 이중 산화물 하부전극은 단일 Ru target 만을 사용하여 산소분압에 따른 in-situ 공정으로 형성한 Ru/RuO₂ 전극이다. Ru/RuO₂ 위에 rf magnetron sputtering법을 이용하여 PZT 박막 증착하였고, 이중 산화물 하부전극 중 Ru 금속 전극의 다양한 두께에 따른 PZT 박막 구조적, 전기적, 강유전 특성을 분석하였다. PZT 박막은 이중 산화물 하부 전극위에 성장시킨 후 금속 열처리법인 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 이용하여 후 열처리하였다. PZT 박막의 구조적 특성은 XRD(X-ray Diffraction), SEM(Scanning Electron Microscopy)을 통해 분석하였다. 또한 PZT 박막 전기적, 강유전 특성은 누설전류, P-E 이력곡선 등으로 분석하였다.

2. 실험방법

본 논문에서 사용된 기판은 thermal oxide가 400 nm 성장된 SiO₂ 기판이고 아세톤, 메탄올, 증류수 속에서 각각 10 분간 organic 세척하였다. 전극 증착에 사용된 Ru($\Phi = 2$ inch, 99.999%, Cerac) 타겟은 rf-Sputtering법으로 SiO₂ 기판 위에 in situ 공정으로 산화물 전극 RuO₂를 400°C에서 150 nm 두께로 증착한 후 상온까지 온도를 낮추었다가 다시 300°C까지 승온하여 25, 50, 75, 100 nm의 두께 금속 전

† 교신저자, 정회원 : 국립한밭대학교 전기공학과 조교수

E-mail : hikang@hanbat.ac.kr

* 정 회원 : 서일대학교 전기과 조교수

** 정 회원 : 여주대학 전기과 교수

*** 정 회원 : 여주대학 방송제작연예과 부교수

접수일자 : 2013년 11월 5일

수정일자 : 2013년 11월 28일

최종완료 : 2013년 11월 29일

극 Ru를 증착하였다. Ru/RuO₂ 이중산화물 전극의 증착 조건을 표 1에 나타내었다. 제작된 각 하부 이중산화물 전극 위에 기판 온도를 300℃에서 400 nm 두께의 PZT 박막을 성장하였다. PZT target은 Zr/Ti mole 비가 52/48이고 고온성장시 Pb회발을 보상하기 위하여 Pb가 5 mole% 과잉 첨가된 Pb_{1.05}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ single ceramic target(순도 99.9%, Super Conductive사)을 사용하여 rf-sputtering법으로 증착하였다. 하부 이중산화물 전극의 결정화를 위하여 RTA (Rapid Thermal Annealing) 장비를 이용하여 2분간 열처리 하였다.

표 1 이중 산화물 전극 실험 조건

Table 1 Fault simulation results

Bottom electrode	RuO ₂	Ru
Target	Ru	Ru
Substrate	SiO ₂ /Si	RuO ₂ /SiO ₂ /Si
Target-substrate distance	65 nm	65 nm
Base pressure of system	2.0×10 ⁻⁶ Torr	2.0×10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	3.0×10 ⁻³ Torr	3.0×10 ⁻³ Torr
(Ar : O ₂) flow rate	10 : 10 sccm	only Ar 10 sccm
RF power	150 W	150 W
Substrate temperature	400℃	300℃
Film thickness	150 nm	25, 50, 75, 100 nm

3. 실험결과

이중 산화물 전극의 두께에 따른 PZT 박막의 결정화 여부를 분석하기 위하여 XRD(Mac Science M18XHFSRA, Cu target, 1.54Å, Ni filter)를 사용하여 2θ = 20 ~ 60°의 범위에서 측정하였다. XRD 분석 시, 고정된 X-ray beam에 대하여 2θ 각도로 detector를 회전하여 측정하는 Bragg-Brentano 방법을 이용 XRD pattern을 얻었다. 그림 1은 다

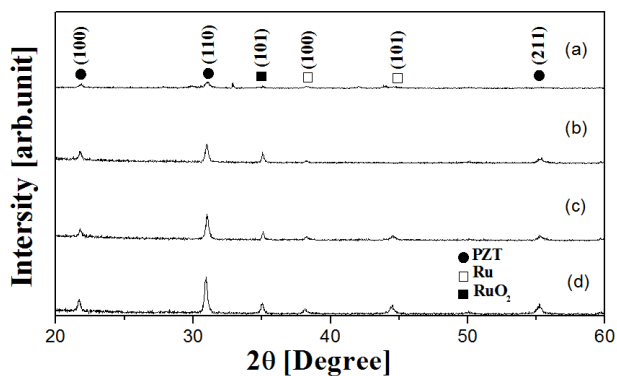
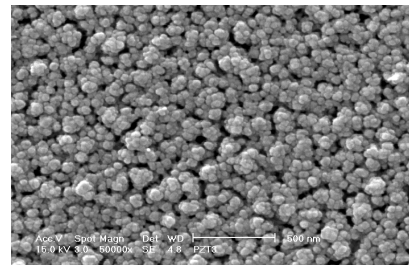


그림 1 다양한 두께의 이중산화물 전극위에 증착한 PZT 박막의 XRD 패턴, (a) Ru 25 nm, (b) Ru 50 nm, (c) Ru 75 nm (d) Ru 100 nm

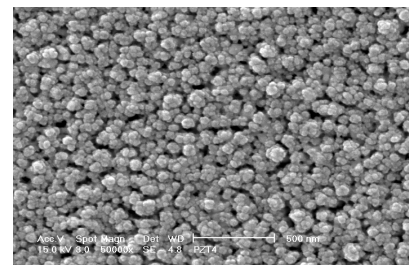
Fig. 1 XRD patterns of PZT thin film deposited on double oxide electrode as various thickness

양한 두께의 Ru(25, 50, 75, 100 nm)/RuO₂ 이중 산화물 전극 위에 증착된 PZT 박막의 XRD 측정 결과이다.

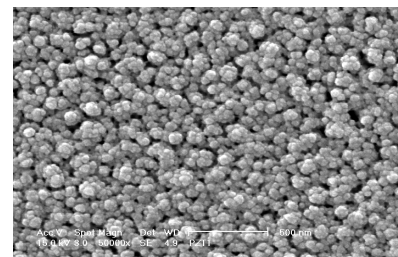
Ru 전극의 두께가 증가할수록 PZT(110)면이 우선 성장하였으며, Ru(101)면 방향과 RuO₂(101)면 방향이 측정되었다. Ru 25 nm에서 보다 Ru 100 nm에서 Ru 금속 전극의 결정성이 향상되었는데, 이는 이중 산화물 전극의 상부에 있는 Ru의 결정성이 하부에 있는 RuO₂ 산화물 전극 보다 우선 성장된 것으로 사료된다. 증착된 PZT 박막의 미세 구조는 Philips XL30FRG사의 ESEM를 이용하여 후열처리 이후의 PZT 박막의 미세구조를 분석하였다.



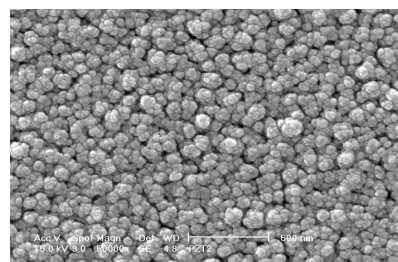
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 2 다양한 두께의 이중산화물 전극위에 증착한 PZT 박막의 SEM 사진, (a) Ru 25 nm, (b) Ru 50 nm, (c) Ru 75 nm (d) Ru 100 nm

Fig. 2 SEM images of PZT thin film deposited on double oxide electrode as various thickness, (a) Ru 25 nm, (b) Ru 50 nm, (c) Ru 75 nm (d) Ru 100 nm

그림 2는 다양한 두께의 이중산화물 전극 위에 증착한 PZT 박막의 SEM 사진이다. 각각의 시편들은 XRD 측정 결과에서 나타난 것처럼 결정화된 grain들을 관찰 할 수 있다. 그러나, Ru 25 nm 위에 PZT 표면은 약간의 크랙들을 관찰 할 수 있다. 이는 높은 RTA 열처리에 의한 RuO₂에서 산소의 공공들이 PZT 표면으로 diffusion하여 영향을 주었으며, Ru 두께가 증가 할수록 RuO₂의 산소 공공들의 영향을 적게 받아 보다 더 결정화 된 것으로 사료된다.

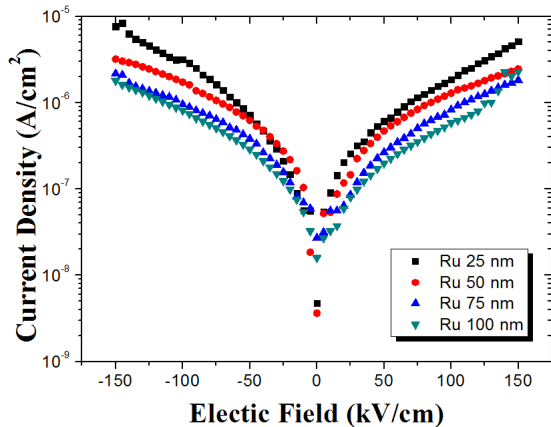


그림 3 다양한 두께의 이중산화물 전극위에 증착한 PZT 박막의 I-V 곡선

Fig. 3 I-V curves of PZT thin film deposited on double oxide electrode as various thickness

그림 3은 다양한 두께의 이중산화물 전극위에 증착한 PZT 박막의 I-V 특성을 나타내고 있다. 인가된 전계에 따른 누설 전류는 비선형적으로 증가하였다. 전계 50 kV/cm에서 각 하부 전극에 따른 누설 전류는 값은 Ru 25 nm는 6.04×10^{-7} A/cm², Ru 50 nm는 4.79×10^{-7} A/cm², Ru 75 nm는 2.76×10^{-7} A/cm², Ru 100 nm는 2.03×10^{-7} A/cm²를 나타내었다. Ru 전극의 두께가 증가할수록 우수한 누설 전류 특성을 보였다. 이는 Ru 금속의 증가가 RuO₂의 산소의 diffusion을 억제하여 도전율을 증가시켜 누설전류의 감소에 따른 것이라고 사료된다. 또한 구조적 특성의 결과로부터, 결정성이 뛰어난 Ru(100 nm)/RuO₂ 전극이 하부 전극으로 가장 우수한 누설전류 특성을 나타내었다. 그리고 모든 전극에서 저전계 영역에서는 누설전류밀도(lnJ)와 인가전계(lnE)의 관계가 선형적인 $J \propto V$ 의 ohmic 특성이 나타났고, 고전계 영역에서는 $\ln J \propto E^{1/2}$ 비례하는 특성이 나타내었다. 이는 50 kV/cm 이상의 고 전계영역에서는 계면에 존재하는 쇼트키 장벽보다는 PZT 박막 자체의 벌크특성인 결합에 의한 Poole-Frenkel 전도현상이 주도된 것으로 판단된다.

그림 4에 다양한 두께의 이중산화물 전극위에 증착한 PZT 박막의 P-E 특성을 나타내었다. Ru 25 nm 전극의 잔류분극(Pr)과 항전계(-Ec) 값은 각각 8.32 μC/cm²와 -41.95 kV/cm 이고, Ru 50 nm은 각각 8.62 μC/cm²와 -34.85 kV/cm 이며, Ru 70 nm은 각각 8.89 μC/cm²와 -33.50 kV/cm 이며, Ru 100 nm는 각각 9.22 μC/cm²와 -32.22

kV/cm이다. 모든 조건의 PZT박막에서 전형적인 hysteresis 이력곡선 특성이 나타났으며, 이는 XRD 결과 proveskite 상이 존재하는 것과 일치한다.

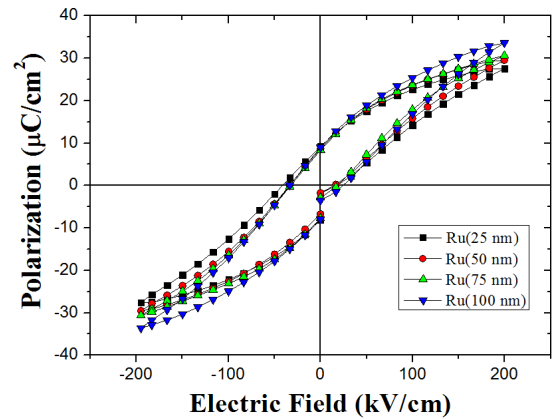


그림 4 다양한 두께의 이중산화물 전극위에 증착한 PZT 박막의 P-E 곡선

Fig. 4 P-E curves of PZT thin film deposited on double oxide electrode as various thickness

4. 결 론

본 논문에서는 in-situ 공정으로 아르곤 가스와 산소 가스의 비율에 따라 RuO₂ 산화물 전극과 Ru 금속 전극으로 이루어진 이중 산화물 전극을 얻을 수 있다. 이중 산화물 전극 중 금속 전극의 두께 변화에 따른 PZT 박막의 특성은 Ru(100 nm)/RuO₂ 전극에 증착된 PZT 박막의 XRD를 측정 한 경우 (110)면 방향으로 우선 성장이 하였으며, 결정성 또한 가장 우수하였다. PZT 박막의 누설전류 특성은 RTA 700°C에서 2분간 열처리한 Ru 100 nm에서 가장 우수했으며 하부의 산소의 확산을 막아 표면의 크랙을 막아, 누설전류 특성을 향상 된 것으로 사료된다. P-E 곡선 결과 모든 조건의 PZT박막에서 우수한 강유전성을 보였으며 그중에서도 Ru 100 nm이 가장 높은 잔류 분극 값을 얻었다. 이러한 결과는 향후 이중 산화물 전극의 제조 시 우수한 강유전 특성을 갖는 PZT 박막의 증착에 기여하리라 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] Yi Yin, Hui Ye, Wenbo Zhan, Liang Hong, Haimin Ma, and Jian Xu, "Preparation and characterization of unimorph actuators based on piezoelectric Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ materials", Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 171, Issue 2, pp. 332-339, 2011.
- [2] A. I. Mardare, C. C. Mardare, and E. Joanni, "Bottom electrode crystallization of PZT thin films for ferroelectric capacitors", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 25, pp. 735 - 741, 2005.
- [3] C. Manke, O. Boissie`re, U. Weber, G. Barbar, P.K. Baumann, J. Lindner, M. Tapajna, and K. Fro`hlich,

"Growth of Ru/RuO₂ layers with atomic vapor deposition on plain wafers and into trench structures", *Microelectronic Engineering*, Vol. 83, pp. 2277 - 2281, 2006.

- [4] A. Huang, and S.R. Shannigrahi, "Effect of bottom electrode and resistive layer on the dielectric and ferroelectric properties of sol-gel derived BiFeO₃ thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 39, Issue 1, pp. 219-225, 2013.
- [5] L.W. Martin, Y.-H. Chu, and R. Ramesh, "Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 68, Issues 4 - 6, pp. 89-133, 2010.
- [6] Kyubong Jung, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, "Strontium ruthenium oxide deposition in supercritical carbon dioxide using a closed reactor system", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 79, pp. 244-250, 2013.
- [7] E Bouyssou, P Leduc, G Guégan and R Jérision, "Leakage current conduction in IrO₂/PZT/Pt structures", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 10, pp. 317-320, 2005.



임 윤 식 (林潤植)

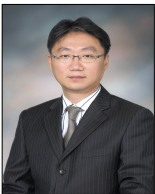
1998년 성균관대학교 전기공학과 공학박사
1998년 ~ 현재 여주대학 방송제작연예과 부교수



강 현 일 (姜賢一)

2003년 성균관대 전기전자공학과 졸업 (공학석사), 2007년 동대학원 동학과 졸업(공학박사), 2007~2008 성균관대 정보통신공학부 연구교수, 2009~2011 서울메트로 전문위원, 2011년~현재 국립한밭대학교 전기공학과 조교수

저 자 소 개



황 현 식 (黃炫皙)

2007년 8월 성균관대학교 전기전자및컴퓨터공학과 박사
1997~2004년 11월 한국산업기술평가관리원 선임연구원
2009년 3월~현재 서일대학교 전기과 조교수



유 영 식 (俞榮植)

1999년 2월 성균관대학교 공과대학 전기공학과 박사
1993년 ~ 현재 여주대학 전기과 교수