

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

### Properties of sputtering PZT thin film on the Ru/RuO<sub>2</sub> electrode

강현일\*, 최장현\*, 이종덕\*\*, 송준태\*

(Hyun Il Kang\*, Jang Hyun Choi\*, Jong Duk Lee\*\*, Joon Tae Song\*)

#### Abstract

Ferroelectric lead zirconate titanate (PZT) thin film were fabricated on the different bottom electrodes. Both Ru and Ru/RuO<sub>2</sub> bottom electrodes were deposited by RF-magnetron sputtering method. The structure phase and surface morphology of the PZT thin film were largely affected by the bottom electrode. It was observed that used of Ru/RuO<sub>2</sub> double electrode reduced leakage current and better ferroelectric properties compare with RuO<sub>2</sub> bottom electrode. From these results, Ru/RuO<sub>2</sub> hybride bottom electrode is thought to be the available structure for the bottom electrode.

Key Words : PZT, Ru, RuO<sub>2</sub>, Hysterisis Loop, RF-magnetron sputtering

#### 1. 서론

최근 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> (PZT)의 압전성, 강유전성을 이용한 비휘발성기억소자, SAW filter, microstrip antenna 소자에 응용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 특히 PZT 박막은 bulk와는 다르게 하부전극과 박막간의 계면상태에 따라 구조적 특성 및 전기적 특성을 크게 지배하게 되므로, 다양한 금속 (Pt, Ir, Pd), 산화물 (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>) 전극이 응용되고 있다.<sup>2)</sup> Pt 와 같은 금속 전극의 경우 perovskite상 형성이 용이하고, 높은 일함수로 인한 낮은 누설전류특성 및 dielectric breakdown 특성이 우수하여 PZT 박막 성장의 주요 전극으로 활용 되고 있다.<sup>3)</sup> 산화물 전극의 경우 박막 계면간의 산소공공 및 charge trapping과 domain pinning 의한 피로특성의 향상시키는 데 집중되고 있다.<sup>4)</sup> 특히 RuO<sub>2</sub>는 낮은 비저항과 열적 안정성, diffusion barrier 특성을 가지고 있어 PZT 박막 하부전극으로 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>5)</sup> 이러한 금속 산화물 전극간의 장, 단점을 고려

하여 금속/산화물 전극 구조의 Pt/RuO<sub>2</sub>, Ir/IrO<sub>2</sub> 형태의 이중전극 형태가 보고 되고 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 RF-magnetron sputtering 방법으로 RuO<sub>2</sub> 전극위에 in-situ로 Ru 전극을 성장하여, 금속/산화물 (Ru/RuO<sub>2</sub>) 이중구조 위에 성장한 PZT 박막의 구조적, 전기적 특성에 관하여 고찰하여 PZT 박막 캐패시터 하부전극으로서의 응용 가능성을 고찰하였다.

#### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 기판은 thermal oxide가 400nm 성장된 P-type silicon wafer를 사용하였다. PZT 박막의 하부전극은 RF-magnetron sputtering 방법으로 Ru 타겟(Φ=2 inch, 99.999%, Cerac)을 사용하여 RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 제조하였으며 성장시 기판온도는 400℃, RF-power는 150 W, 성장압력은 5×10<sup>-3</sup> [torr]이었다. Ru/RuO<sub>2</sub> 이중 구조의 하부전극은 Ru 타겟을 이용 기판온도 400℃, Ar/O<sub>2</sub> (15/17), 기판거리 7cm에서 RuO<sub>2</sub> 전극을 170nm 성장 후 반응성 가스인 Ar만을 주입하여 in-situ 공정으로 130sec 동안 증착하여 50nm의 Ru 전극을 RuO<sub>2</sub> (170nm)위에 성장하여 Ru/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 제조하였다. 제작

\* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부  
(경기도 수원시 장안구 천천동 300  
Fax : 031-290-7159  
E-mail : khi@ece.skku.ac.kr)  
\*\* : 서남대학교 전기전자 및 멀티미디어학부

된 하부전극 위에 RF-magnetron sputtering 방법으로 기판온도 300°C에서 PZT박막을 성장하였다.

PZT타겟은 Zr/Ti mole 비가 52/48인 Single ceramic target(순도 99.9%, Superconductive company)을 사용하였으며, 고온성장시 발생하는 Pb 휘발을 보상하기 위하여 5 mole%, Pb excess 하였다. PZT 박막의 후열처리는 할로젠 램프 가열방식인 RTA(rapid thermal anneal)법을 이용하여 산소 분위기 하에서 20°C/sec로 3분간 700°C에서 후열처리 하였다.

하부전극 변화에 따른 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 X-ray diffractometer(Mac Science M1 8XHFSRA, Cu target, 1.54Å, Ni filter)를 사용하여 2θ = 20~60°의 범위에서 분석하였으며, 증착된 박막의 미세구조는 Scanning Electron Microscopy(Philips XL30FEG ESEM)를 이용하여 후열처리 이후 PZT박막의 미세구조를 관찰하였다. PZT박막의 전기적 특성 측정을 위하여 금속 dot mask를 이용 PZT 박막의 상부에 3.63 × 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>의 Ru 상부전극을 증착하여 MFM(Metal-Ferroelectric-Metal) 구조의 캐패시터를 형성하였다. Hysteresis loop 및 fatigue 특성은 Radiant사의 RT-66A를 이용 virtual ground mode에서 측정하였고, 누설전류 밀도는 Keithley 617 program mable electro-meter를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 성장한 RuO<sub>2</sub>, Ru/RuO<sub>2</sub> 하부전극의 XRD 결과를 그림 1에 나타내었다.

RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판은 RuO<sub>2</sub> (101), (211) 방향으로 성장 되었으며, Ru/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판의 경우 Ru (100), (002), (101) 면과 RuO<sub>2</sub> (101), (211)면으로 성장되어 다결정화 되었다. Ru/RuO<sub>2</sub> 이중전극의 경우, RuO<sub>2</sub> 상에 비하여 Ru 상이 미약하게 나타나는 것은 낮은 두께의 Ru (50nm) 박막이 RuO<sub>2</sub> 박막과 결합하여 RuO<sub>2</sub> 로 혼제된 것으로 사료된다.

하부전극의 변화에 따른 PZT박막의 결정 상변화 과정을 규명하기 위해 RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판과 Ru/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 성장한 PZT 박막의 결정성을 XRD로 관찰하였다. 그림 2에 각 하부전극위에 성장한 PZT 박막의 XRD분석을 나타내었다. Ru/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 성장한 PZT 박막의 경우 PZT (110)에 강한 결정성을 보이고, (100), (111), (200), (211) 방향의 결정성을 보이고 있다. Ru/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 PZT 박막 성장시 PZT (110) 방향으로 우선

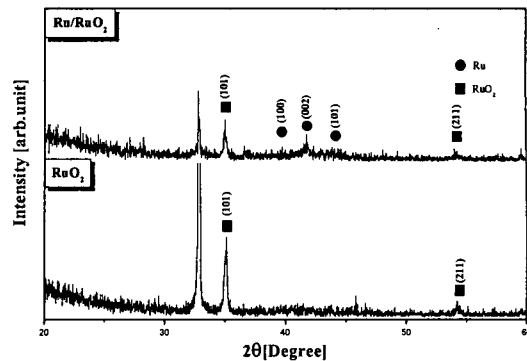


그림 1. 각 하부 전극의 XRD 분석  
Fig. 1. XRD patterns of various bottom electrodes.

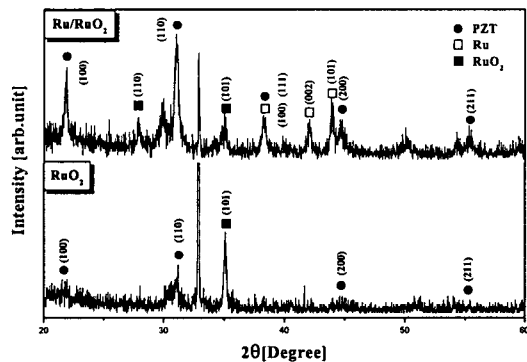
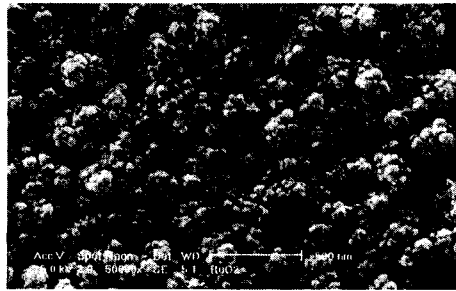


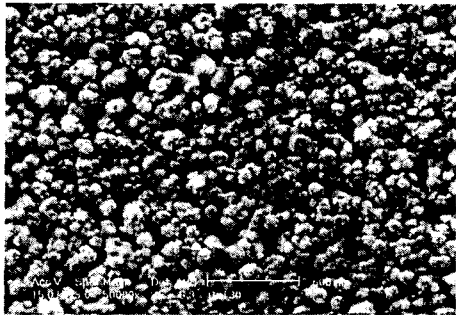
그림 2. 하부전극 변화에 따른 PZT 박막의 XRD  
Fig. 2. XRD patterns of PZT thin films deposited on various bottom electrodes.

으로 성장된 PZT 박막의 성장 가능성을 보이고 있다. RuO<sub>2</sub> 위에 성장한 PZT 박막의 경우 Ru/RuO<sub>2</sub> 하부전극에 비하여 낮은 결정성을 나타내고 있다. RuO<sub>2</sub> 박막에 PZT 박막을 성장할 경우 Pt 전극에 비하여 낮은 상형성을 나타내고 있으며, 또한 Pt/RuO<sub>2</sub>, Ir/IrO<sub>2</sub> 등의 이중전극위에 성장한 PZT 박막에서도 동일한 결과가 보고 되고 있다<sup>7)</sup>.

그림 3에 하부전극 변화에 따른 PZT 박막의 SEM 표면 사진을 나타내었다. RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 성장한 PZT 박막의 경우 박막의 입자크기가 증가하고, 표면에 균열이 감을 볼 수 있다. 이는 700°C 이상의 후 열처리 공정이 SiO<sub>2</sub> 기판에 stress를 주어 균열이 생성된 것으로 보인다. 또한 RuO<sub>2</sub> 전극에 포함된 산소의 영향이라고 사료되며 Ru/RuO<sub>2</sub> 하부전극 위에 성장한 PZT 박막은 균일한 표면특성을 나타내



(a)



(b)

그림 3. 하부전극 변화에 따른 PZT 박막의 SEM 표면사진

(a) PZT/RuO<sub>2</sub> (b) PZT/ Ru(50nm)/RuO<sub>2</sub>

Fig. 3. SEM surface morphology of PZT thin films deposited on various bottom electrodes

(a) PZT/RuO<sub>2</sub> (b) PZT/Ru(50nm)/RuO<sub>2</sub>

고 있다. 이러한 하부전극에 따른 PZT 박막의 결정 구조는 서로 다른 PZT 박막의 전기적 특성을 예측할 수 있다.

Ru/RuO<sub>2</sub> 전극위에 성장된 PZT 박막의 전기적 특성을 분석하기 위해 I-V 및 P-E 특성을 측정하였다.

그림 4는 PZT 박막을 700°C, 3분간 RTA 처리한 후, 인가전계에 따라 측정된 I-V 특성 그래프이다.

누설전류값은 인가 전계가 상승함에 따라 누설전류도 상승하였다. 누설전류값은 (+)전압과 (-)전압에서 약간 비대칭적으로 나타났다. 이것은 RuO<sub>2</sub> 전극을 사용한 경우 Ru 상부전극과 RuO<sub>2</sub> 하부전극의 일함수 차이로 강유전성인 PZT에 내분전계가 유지되었기 때문이다. 각 하부전극에 누설전류밀도는

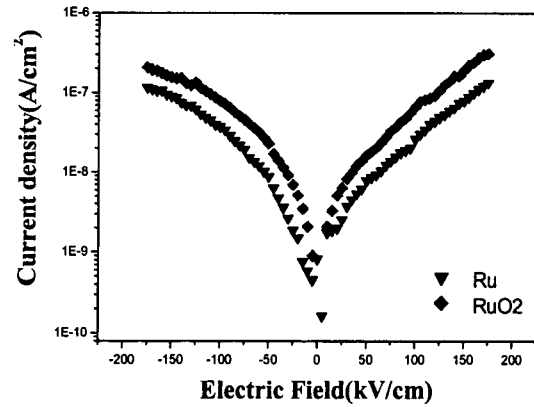
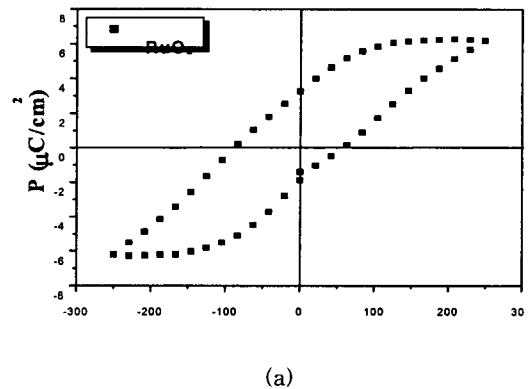


그림 4. 하부전극 변화에 따른 I-V 곡선

Fig. 4. The current density versus voltage characteristic of Ru/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub> and Ru/PZT/Ru(50nm)/RuO<sub>2</sub> capacitor for various bottom electrodes.

50kV/cm의 전계에서 각  $7 \times 10^{-9}$  (A/cm<sup>2</sup>),  $1.3 \times 10^{-7}$  (A/cm<sup>2</sup>)를 나타내었다. RuO<sub>2</sub> 박막의 경우 XRD와 SEM에서 나타난 바와 같은 낮은 결정성에 비례하는 것으로 나타내며, 또한 RuO<sub>2</sub>와 Ru 박막의 일함수 차이로 사료된다.

커패시터의 P-E 이력곡선 특성을 그림 5에 나타내었다. RuO<sub>2</sub>, Ru/RuO<sub>2</sub> 전극위에 성장한 PZT 박막 모두 전형적인 이력특성을 나타내었으며 이러한 결과는 XRD 결과와 일치한다. Ru/RuO<sub>2</sub> 전극위에 성장한 PZT 박막은  $P_r = 8.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  항전계 ( $E_c$ )는  $E_c = 50 \text{ kV}/\text{cm}$ 을 나타내었고, RuO<sub>2</sub> 전극위에 성장한 PZT 박막은  $P_r = 3.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  항전계 ( $E_c$ )는  $E_c = 80 \text{ kV}/\text{cm}$ 이었다.



(a)

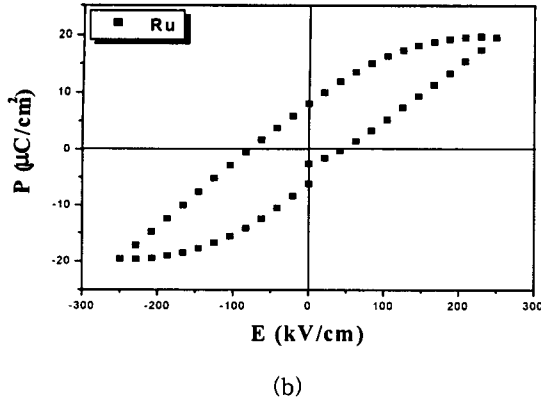


그림 5. 하부전극 변화에 따른 PZT박막의 P-E 이력 곡선.

(a) PZT/RuO<sub>2</sub> (b) PZT/Ru(50nm)/RuO<sub>2</sub>

Fig 5. P-E hysteresis loop of Ru/PZT/RuO<sub>2</sub> and Ru/PZT/Ru(50nm)/RuO<sub>2</sub> capacitor for various bottom electrodes.

#### 4. 결론

RuO<sub>2</sub>, Ru/RuO<sub>2</sub> 하부전극위에 PZT 박막 성장 시 기판의 결정학적 배열이 PZT 박막에 영향을 미치어 Ru/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 성장한 PZT 박막의 경우 PZT (110) 방향으로 강한 결정성을 나타내었다. RuO<sub>2</sub> 박막의 경우 낮은 결정성과 결정화 구조에 의하여 Ru/RuO<sub>2</sub> 이중 전극에 비하여 높은 누설전류특성과 낮은 강유전 특성을 나타내었다. 본 논문에서 제안한 금속/산화물 (Ru/RuO<sub>2</sub>) 전극을 PZT 박막의 하부전극으로 사용할 경우 in-situ로 제작이 가능하다는 장점과 같이 금속, 산화물전극의 장점을 보완할 수 있다.

#### 참고 문헌

- [1] Shih, Wen-Ching; Wu, Mu-Shiang, "Propagation characteristics of surface acoustic waves in perovskite-type ferroelectric films/MgO/GaAs structures", Journal of Physics D: Applied Physics", Vol. 30, Issue 2, pp 151-160, 1997.
- [2] G. J. Norga, Laura Fe, D. J. Wouters, and H. E. Maes, "Effect of RuO<sub>2</sub> growth temperature on ferroelectric properties of RuO<sub>2</sub>/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/Ru

O<sub>2</sub>/Pt capacitors", applied physics letters, Vol. 76, NO. 10, 6, 2000.

[3] Xiaorong Fu, Jinhua Li, Zhitang Song and Chenglu Lin "Growth of highly (1 0 0)-oriented Zr - rich PZT thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by a simple sol-gel process", Journal of Crystal Growth, Vol. 220, Issues 1-2, pp 82-87, 2000.

[4] Joon-Hyung Ahn, Won-Jae Lee, Ho-Gi Kim "Oxygen diffusion through RuO<sub>2</sub> bottom electrode of integrated ferroelectric capacitors", materials letters Vol. 38, pp 250-253, 1999.

[5] Keiko Kushida-Abdelghafar, Hiroshi Miki, Fumiko Yano and Yoshihisa Fujisaki "IrO<sub>2</sub>/Pb (Zrx Ti1-x)O<sub>3</sub>(PZT)/Pt Ferroelectric Thin-Film Capacitors Resistant to Hydrogen-Annealing Damage" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 L1 032-L1034, 1997.

[6] Seung-Hyun Kim, Yong-Soo Choi, Chang-Eun Kim and Doo-Young 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. 325, Issues 1-2, pp 72-78, 1998.

[7] Kim, Seung-Hyun; Choi, Yong-Soo; Kim, Chang-Eun; Oh, Young-Jei "Preparation of Pb (Zr 0.52 Ti0.48)O<sub>3</sub> thin films on Pt/RuO<sub>2</sub> double electrode by a new sol-gel route", Journal of Materials Research, Vol. 12, Issue 6, pp 1576-1581, 1997.