

## Ru/RuO<sub>2</sub> 금속/산화물 이중전극 위에 증착한 PZT 박막의 전기적 특성

### Electrical Properties of PZT Thin Films Deposited on the Ru/RuO<sub>2</sub> Metal/Oxide Hybrid Electrodes

정규원, 박 영, 송준태

(Kyu Won Jeong, Young Park, Joon Tae Song)

#### Abstract

PZT thin films(3500Å) have been prepared on the Ru/RuO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> bottom electrodes with a RF magnetron sputtering system using Pb<sub>1.05</sub>(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> ceramic target. Ru/RuO<sub>2</sub> bottom electrode was fabricated by in-situ processing controlled the O<sub>2</sub> partial pressure. The PZT thin films deposited on the Ru/RuO<sub>2</sub> bottom electrode were preferred oriented (101) plane. The PZT thin films deposited on the Ru/RuO<sub>2</sub> bottom electrodes showed better electrical properties than those with RuO<sub>2</sub> bottom electrodes because RuO<sub>2</sub> prevented oxygen vacancies and impurities from existing within the interface and substrate.

**Key Words** : RTA, PZT, thin films, fatigue, Ru/RuO<sub>2</sub>.

#### 1. 서론

전기, 전자 산업분야 등에서 강유전체를 응용하려면 그 부품이나 소자의 소형화, 집적화, 고속화 및 고신뢰성이 요구되므로 후막 특성이 유지되는 강유전체 박막성장이 필요하다.

강유전체 박막으로는 BaTiO<sub>3</sub>, PZT, PbTiO<sub>3</sub>, PLZT, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 등이 연구되고 있으며[1-7], 그중 PZT 박막은 박막 제조시 실리콘공정과의 적합성이 우수하며, 수천에 이르는 높은 유전율을 가지고 있다. 그리고 인가된 전계에 따라 안정된 두 개의 분극 반전 특성을 가지고 있으며, 항전계가 작고 잔류분극이 크고 상전이 온도가 360 °C 정도로 높아 FRAM(Ferroelectric Random Access

Memory)과 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 같은 메모리소자에 응용되고 있다.[8,9]

하부전극은 전극/강유전체 계면에서 실리콘 산화막(silicon oxide)나 금속-실리케이트(metal-silicate) 등의 저유전율 물질의 생성을 억제시켜야 하며, 강유전체 박막 증착과 기타 공정 후에도 박막이 벗겨지는 현상 없이 양호한 접착을 유지하여야 하고, 전극물질의 표면이 열처리후에도 hillock 등의 생성 없이 평탄성을 유지하여야 한다.[10]

전극재료로는 금속전극, 산화물 전극, 금속/산화물 이중전극이 주로 사용되고 있다. 금속전극 재료로는 Pt[11-13], Ir[14,15], Pd 등의 전극이 사용되며, 그중 Pt 전극은 SiO<sub>2</sub>와 낮은 반응성을 가지고 있어 산소나 유전체에 함유된 금속 성분과 쉽게 반응하지 않으며, 유전체 속으로 확산이 잘 되지 않고 일함수가 5.34 eV로서 단위 원소물질 중 가장 높아 누설전류를 감소시킬 수 있는 장점이 있지만, 실리콘이나 PZT와의 접착성이 좋지 않아 hillock 현상이 나타나고, 산소원자에 대하여 확산장벽으로서의 기능을

성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부

(수원시 장안구 천전동 300,

Fax: 031-290-7159,

E-mail : kwjeong1@netian.com)

2001년 1월 15일 접수, 2001년 3월 2일 1차심사완료

2001년 3월 19일 2차심사완료

충분히 할 수 없기 때문에 Ti와 같은 확산장벽 층을 필요로 한다. 산화물 전극은 RuO<sub>2</sub>[16-19], IrO<sub>2</sub>[14] 등이 널리 사용된다. 그중 RuO<sub>2</sub> 산화물전극은 열적으로 안정하고 기관과 유전막에 대해 우수한 확산방지막 역할을 하지만, 누설전류가 증가하고 잔류분극이 작다는 단점을 가지고 있다. 이러한 금속전극과 산화물전극의 장단점을 고려하여 금속전극/산화물의 Pt/RuO<sub>2</sub>, Ir/IrO<sub>2</sub>, Pt/IrO<sub>2</sub>형태의 이중전극 등이 각각 연구되고 있다.[20-22]

본 연구에서는 PZT 박막이 DRAM 및 FRAM 등의 메모리소자에 응용될 수 있도록 RuO<sub>2</sub> 산화물전극과 Ru/RuO<sub>2</sub> 금속/산화물 이중전극 위에 증착된 PZT 박막의 특성을 각각 비교 분석하였다. Ru/RuO<sub>2</sub> 금속/산화물 이중전극은 금속 타겟인 Ru를 사용 RF magnetron sputtering법을 이용하여 실리콘 기판 위에 in-situ로 제작한 후, 그 위에 PZT 박막을 증착하였으며, PZT 박막을 perovskite상으로 결정화시키기 위하여 최소한의 열처리시간으로 급속하게 열처리하는 RTA(Rapid Thermal Annealing)법을 이용하였다. 상부전극으로 Pd를 진공증착하여 Pd/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub>, Pd/PZT/RuO<sub>2</sub> 커패시터를 형성하였다. 그후, SEM, XRD를 통하여 박막의 구조적 특성을 분석하였고, P-E 이력곡선, I-V, fatigue 등을 측정하여 전기적 특성을 분석하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 기판은 p형 (100) 실리콘웨이퍼이며, RuO<sub>2</sub> 산화물전극과 Ru/RuO<sub>2</sub> 금속/산화물 이중전극을 각각 Ru 금속 타겟을 이용하여 RF-magnetron sputtering법으로 150 nm로 성장하였고, 하부전극 성장시 기판의 온도는 200 °C 이었다. 제작된 기판 위에 RF-magnetron sputtering법으로 기판온도 300 °C에서 약 350 nm 두께의 PZT 박막을 증착하였으며, 표 1에 PZT 박막의 sputtering 조건을 나타내었다. 타겟은 Zr/Ti mole 비가 52/48인 단일 세라믹 타겟을 사용하였으며, 고온에서의 Pb 휘발을 보상하기 위해 Pb를 5 mole % 과잉 첨가한 타겟을 사용하였다.

증착한 PZT 박막을 결정화하기 위하여 RTA를 이용하여 후열처리하였다. XRD와 SEM을 사용하여 PZT 박막의 결정화 정도와 미세 구조를 규명하였다. 후열처리는 O<sub>2</sub> 분위기에서 3 분 동안의 RTA시간에서 650 °C의 온도에서 시행하였다.

표 1. PZT박막의 sputtering 조건.

Table 1. Sputtering parameters for PZT thin films.

Target	sintered PZT ceramic target
Substrate	p-type (100) silicon wafer
Target-substrate distance	65 [mm]
Base pressure	2.0 × 10 <sup>-6</sup> [Torr]
Ar:O <sub>2</sub> flow rate	9 : 1 [sccm]
RF power	150 [W]
Substrate temperature	300 [°C]
Film thickness	350 [nm]

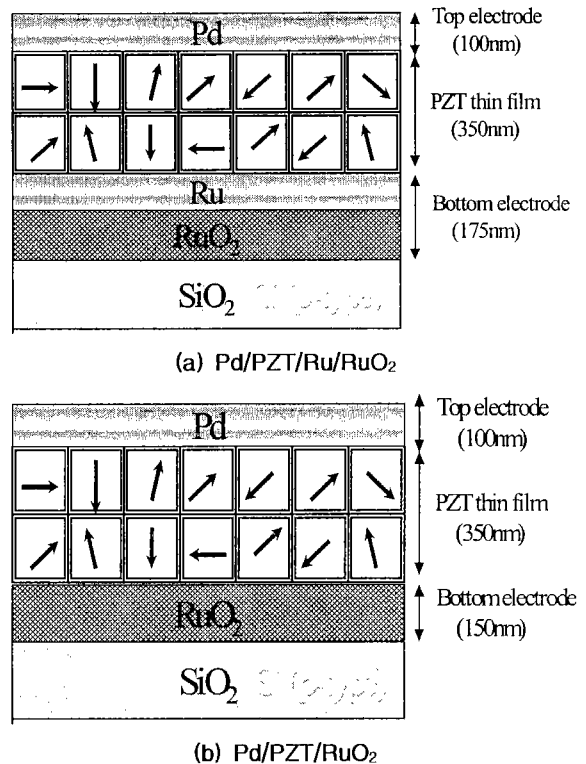


그림 1. Pd/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub>와 Pd/PZT/RuO<sub>2</sub> 구조.

Fig. 1. A structure of Pd/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub> and Pd/PZT/RuO<sub>2</sub> capacitors.

PZT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 dot mask를 이용하여 PZT박막 위에 Pd 상부전극을 증착하여 그림 1과 같이 PZT 커패시터를 형성하였다. PZT 박막 커패시터의 누설전류밀도측정은 Keithley 617 programmable electro-meter를 사용하였다. P-E hysteresis loop 및 fatigue 특성은 Radiant사의 RT-66A를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 RuO<sub>2</sub>와 Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 특성

그림 2는 아르곤과 산소의 주입량에 따른 RuO<sub>2</sub>의 XRD 분석결과이다. Ru 타겟을 사용하여 RuO<sub>2</sub>의 박막을 증착하였을 때, 산소의 양이 중요한 변수로 나타났다. 산소량의 비율에 따라 Ru 박막과 RuO<sub>2</sub> 박막이 증착되었다. 산소의 양이 5% 미만일 경우에는 Ru 박막 상만이 나타났고, 산소의 양이 증가하면서 Ru와 RuO<sub>2</sub> 박막의 상이 공존하여 나타났다. 아르곤만을 주입하여 Ru 박막을 증착하였을 경우 (101)면 방향으로 우선배향 되었으며 (200)면 방향으로도 성장됨을 알 수 있다. 산소의 비율을 증가시키면서 증착하였을 경우 아르곤과 산소의 비율이 95:5부터 65:35까지는 모두 Ru상과 RuO<sub>2</sub>상이 혼재하여 나타났다. 아르곤과 산소의 비율이 95:5인 경우에는 Ru (101), (200)면 방향과 RuO<sub>2</sub> (110), (101), (211)면 방향의 결정이 비슷한 크기로 혼재하여 나타났다. 하지만 산소의 비율이 증가함으로써 Ru결정 보다 RuO<sub>2</sub> 결정이 점점 우세하여 아르곤과 산소의 비율이 65:35인 경우에는 Ru (100)면 방향과 RuO<sub>2</sub> (101), (211)면 방향의 결정이 나타났다. 아르곤과 산소의 비율이 50:50으로 같은 경우에는 RuO<sub>2</sub> (101)면 방향만이 우세하게 나타났다. 이러한 결과는 RuO<sub>2</sub> 전극의 좋은 점을 살리면서 비저항을 줄이는 방법인 Ru/RuO<sub>2</sub> 구조의 금속/산화물 이중전극을 산소의 양을 조절하여 in-situ공정으로 제작할 수 있음을 보여준다.

그림 3은 아르곤과 산소의 비율이 50:50일 경우 기판온도에 따른 RuO<sub>2</sub> 박막의 XRD 분석결과이다. RuO<sub>2</sub> 박막의 결정성은 기판온도가 올라감에 따라 더 좋은 특성을 보였다. 기판온도가 100 °C일 경우에는 (101)면 방향으로 우선 성장되었다. 200 °C는 100 °C의 경우보다 더 좋은 결정성을 보였으며, (211)면 방향의 결정이 관측되었다. 300 °C에서는 200 °C와 거의 동일한 결정성을 보였지만 Ru (200)면 방향의 결정이 나타나기 시작하였다. 또한 400 °C에서는 (101)면 방향뿐만 아니라 (110)면 방향으로

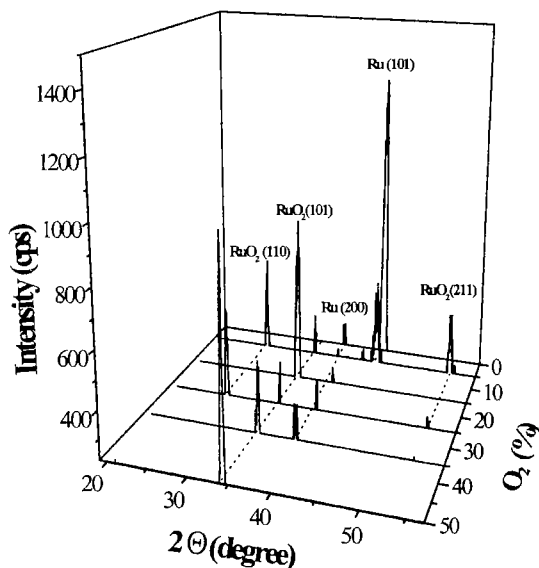


그림 2. 아르곤과 산소의 분압비에 따른 RuO<sub>2</sub> 박막의 XRD 결과.

Fig. 2. The XRD results of RuO<sub>2</sub> thin films as a function of O<sub>2</sub> and Ar partial pressures.

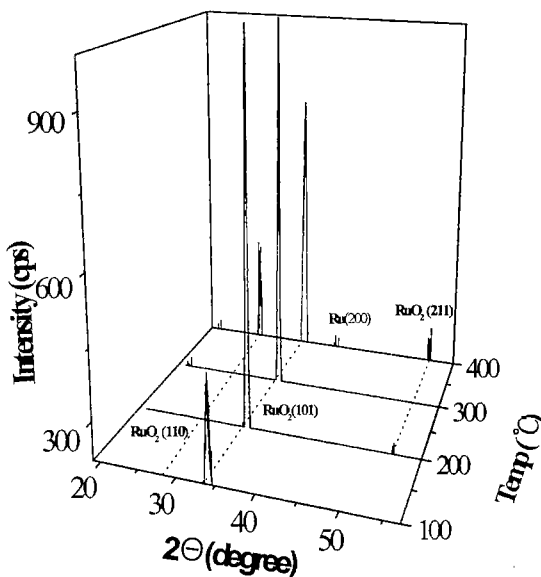


그림 3. 기판온도에 따른 RuO<sub>2</sub> 박막의 XRD 결과

Fig. 3. The XRD results of RuO<sub>2</sub> thin films as a function of substrate temperatures.

도 우선배향되었으며, Ru (200)면 방향의 결정이 커지기 시작하였다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 스핀터링된 입자의 표면이동도가 증가하여 에너지의 불안정이 여러 방향의 결정립 성장을 이루고, 완전한 화학적 결합을 이루지 못하여 산소결합이 불충분한 Ru상이 나타났기 때문이다.[23] 따라서, RuO<sub>2</sub> 산화물 전극의 성장을 위해서는 200 °C의 기판온도가 가장 적합한 것으로 조사되었다. 그리고 300 °C의 기판온도와 아르곤과 산소의 비율이 50:50일 때 RuO<sub>2</sub> (101)면으로의 우선성장이 가장 양호하였다.

그러므로 본 연구에서는 Ru/RuO<sub>2</sub> 금속/산화물전극을 형성할 때 RuO<sub>2</sub> 산화물전극은 아르곤과 산소의 비율을 50:50으로 하였고, 기판온도를 200 °C로 하여 두께 150 nm로 증착하였으며, 그후 Ru 금속전극은 아르곤과 산소의 비율을 100:0으로 하여 in-situ로 25 nm 두께의 Ru/RuO<sub>2</sub> 금속/산화물 이중전극을 형성하였다. RuO<sub>2</sub>는 아르곤과 산소의 비율을 50:50으로 하여 증착한 후 위의 Ru/RuO<sub>2</sub>의 경우와 같은 방법으로 제작하였다.

### 3.2 PZT 박막의 구조적 특성

증착된 Ru/RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> 하부전극 위에 300 °C의 기판온도에서 350 nm의 두께로 PZT 박막을 증착한 후, 650 °C에서 3 분간 RTA 처리한 XRD분석 결과를 그림 4에 나타내었다. PZT는 두 기판의 경우 모두 (100), (111), (200), (211)면 방향의 결정성을 가지고, (101)면 방향으로 우선 배양됨을 알 수 있다. 두 기판 모두 어떠한 pyrochlore상도 나타나지 않았다. 이것은 300 °C의 기판온도에서 PZT 박막 성장 후, 650 °C에서 RTA처리가 PZT 박막의 결정을 pyrochlore상에서 perovskite상으로 완전히 전이시켰기 때문이며, Ru/RuO<sub>2</sub> 위에 증착한 PZT의 결정성이 RuO<sub>2</sub>의 경우 보다 양호하였다.

그림 5는 RuO<sub>2</sub>, Ru/RuO<sub>2</sub> 하부전극 위에 성장한 PZT 박막의 650 °C 3 분간 열처리후의 SEM 표면을 비교한 사진이다. 열처리에 따라 박막의 입자크기가 증가하였으며, 표면에 균열이 나타났다. 이는 650 °C의 RTA처리가 Ru/RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> 하부전극에 응력을 주어 PZT 박막 표면에 균열이 생성된 것으로 보인다. 그리고 Ru/RuO<sub>2</sub> 위에 성장한 PZT 박막의 결정화 정도와 표면균열 정도는 RuO<sub>2</sub> 경우 보다 양호하였다. Ru/RuO<sub>2</sub>와 PZT의 계면사진에서 PZT가 비교적 균일하게 Ru/RuO<sub>2</sub> 하부전극위에 성장되었음을 알 수 있다. 이러한 XRD와 SEM의 결과에서 하부전극의 결정학적, 미세구조 배열은 PZT 박막 성장 방향 및 결정성을 좌우하게 되어 PZT 박막

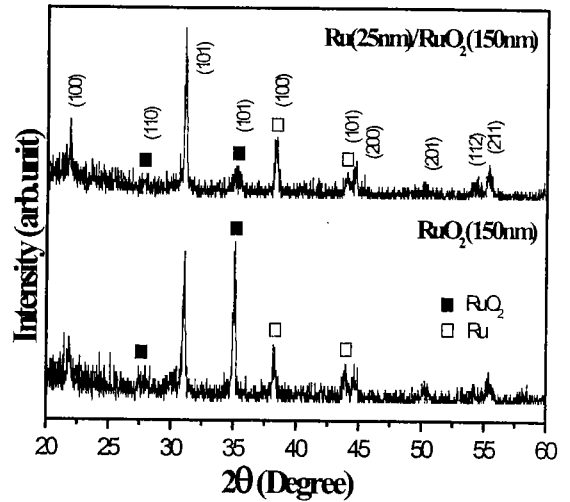


그림 4. RuO<sub>2</sub>와 Ru/RuO<sub>2</sub> 위에 증착한 PZT 박막의 XRD 결과.

Fig. 4. The XRD results of PZT thin films deposited on RuO<sub>2</sub> and Ru/RuO<sub>2</sub> bottom electrodes.

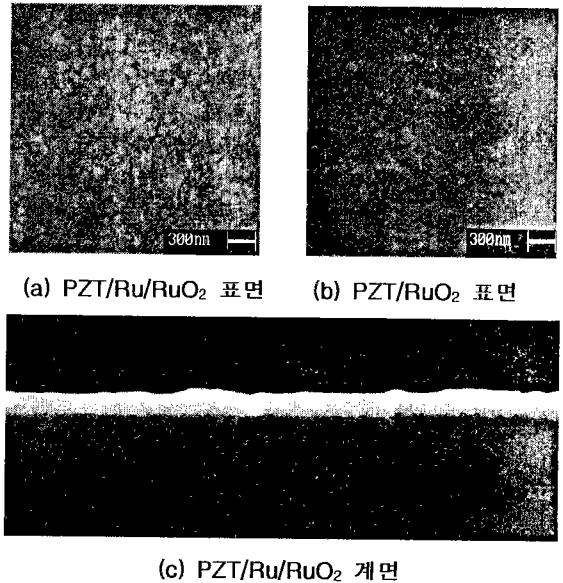


그림 5. RuO<sub>2</sub>와 Ru/RuO<sub>2</sub> 위에 증착한 PZT 박막의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM photographs of PZT thin films deposited on RuO<sub>2</sub> and Ru/RuO<sub>2</sub> bottom electrodes.

이 하부전극에 따라 서로 다른 전기적 특성을 나타낼 수 있음을 예측할 수 있다.

**3.3 PZT 박막의 전기적 특성**

Ru/RuO<sub>2</sub> 하부전극 위에 성장된 PZT 박막의 전기적 특성을 분석하기 위해 RuO<sub>2</sub> 전극의 경우와 비교하여 I-V, P-E, 피로 특성을 조사하였다. 그림 6은 PZT 박막을 650 °C 3 분간 RTA처리한 후, 인가전계에 따라 측정된 I-V 곡선이다. 누설전류값은 인가전계가 상승함에 따라 누설전류도 상승하였다. 누설전류값은 (+)전압과 (-)전압에서 약간 비대칭적으로 나타났다. 이것은 상부전극인 Pd와 하부전극인 Ru, RuO<sub>2</sub>의 일함수 차이로 강유전체인 PZT에 내부전계가 유기되었기 때문이다. 그리고, 누설전류밀도(J)는 Ru/RuO<sub>2</sub>가 75 kV/cm의 전계에서  $5.9 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>이었고, RuO<sub>2</sub>의 경우  $6.0 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>로 Ru/RuO<sub>2</sub>가 개선된 누설전류 특성을 나타내었다. 이것은 SEM사진에서 RuO<sub>2</sub> 위에 증착한 PZT가 표면에 균열이 더 많이 생성되었고, grain boundary 크기가 커서 누설의 통로가 많기 때문이다.

Pd/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub>와 Pd/PZT/RuO<sub>2</sub> 커패시터의 P-E 이력곡선 특성을 그림 7에 각각 나타내었다. RuO<sub>2</sub>, Ru/RuO<sub>2</sub>전극 위에 성장한 PZT 박막의 P-E 이력곡선은 모두 전형적인 강유전체의 특성이 나타났다. Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막은 P<sub>r</sub>= 26 μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>s</sub>= 35 μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>s</sub>-P<sub>r</sub>= 9 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>= 90 kV/cm이었으며, RuO<sub>2</sub> 전극의 경우 P<sub>r</sub>= 15

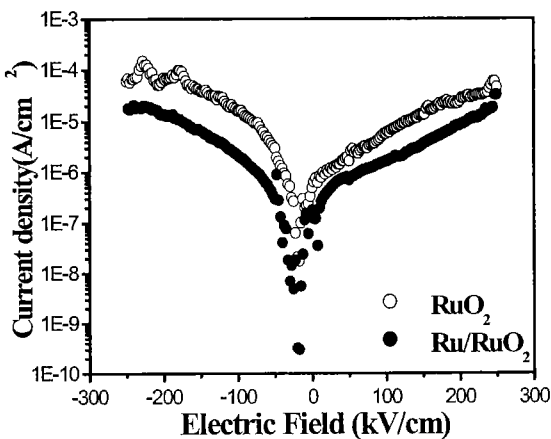
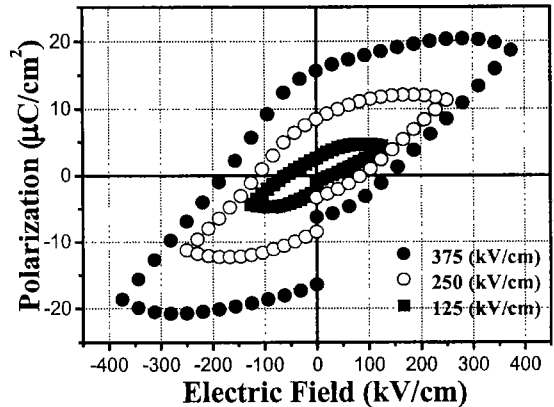
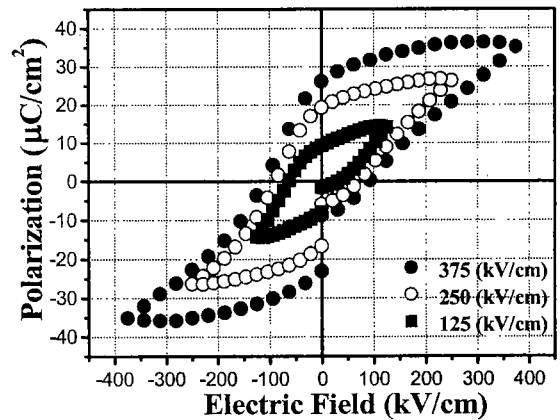


그림 6. Ru/RuO<sub>2</sub>와 RuO<sub>2</sub> 위에 증착한 PZT 박막의 I-V 특성.

Fig. 6. I-V characteristics of PZT thin films deposited on Ru/RuO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> electrodes.



(a) RuO<sub>2</sub>



(b) Ru/RuO<sub>2</sub>

그림 7. Ru/RuO<sub>2</sub>와 RuO<sub>2</sub> 하부전극위에 증착한 PZT 박막 커패시터의 P-E 이력 특성 비교

Fig. 7. P-E hysteresis loops for PZT thin film capacitors grown on Ru/RuO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> bottom electrodes.

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , P<sub>s</sub>= 20 μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>s</sub>-P<sub>r</sub>= 5 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>= 110 kV/cm이었다.

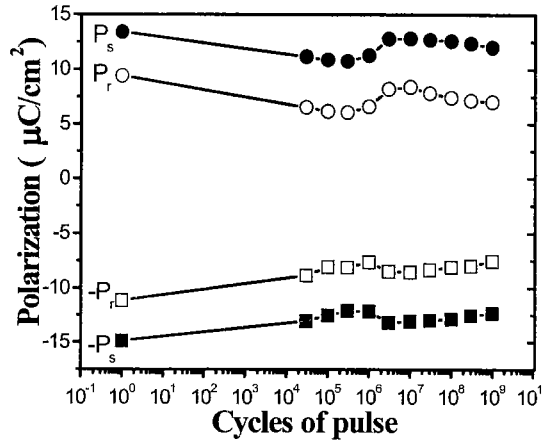
Pd/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub> 와 Pd/PZT/RuO<sub>2</sub> 커패시터의 피로 특성을 그림 8에 각각 나타내었다. Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막은 P<sub>r</sub> 값이 10<sup>5</sup> cycle 이후 25 % 감소하였고, 10<sup>7</sup> cycle 이후에는 17 % 감소하여 P<sub>r</sub> 값이 다시 증가하는 특성이 나타났으며, 10<sup>9</sup> cycle 실행이후 28 % 감소하였다. RuO<sub>2</sub> 전극의 경우 P<sub>r</sub> 값이 10<sup>5</sup> cycle 이후 35 % 감소하였고, 10<sup>7</sup> cycle 이후에는 14 % 감소하는 특성이 나타났으며, 10<sup>9</sup> cycle 실행이후 26 % 감소하였다. RuO<sub>2</sub> 전극 위

에 성장한 PZT 박막의 경우  $P_s$ ,  $P_r$  값이  $10^5$  cycle 동안 감소하다가  $10^7$  cycle까지 증가한 후, 다시 감소하였다. Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 성장한 PZT 박막은  $P_r$  값이 RuO<sub>2</sub>에서의 경우와 마찬가지로의 현상이 발생하였다. 이러한 현상은 PZT 박막에 전계를 인가하면 PZT 박막내의 산소공공이 재 분포하게 되고 그로 인하여 PZT 박막/하부전극 계면 특성이 영향을 받게 되어 분극값이 증가하는 현상이 발생하였기 때문이다. [24] 이러한 결과로부터 Ru/RuO<sub>2</sub> 이중전극은 RuO<sub>2</sub> 전극 보다 개선된 누설전류 특성과 P-E 이력 특성을 가지며 피로 특성은 비슷하였다. 표 2에 Ru/RuO<sub>2</sub>와, RuO<sub>2</sub> 위에 증착한 PZT 박막의 전기적 특성을 나타내었다.

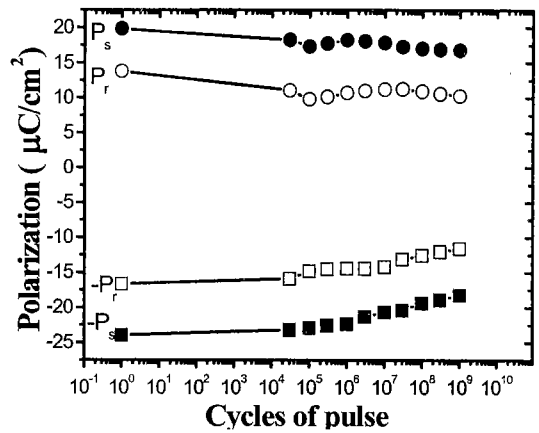
PZT 박막이 FRAM에 응용하기 위해서는 잔류분극이 크고, 잔류분극이 입력펄스에 따라 감소하는 피로현상이 최소화되어야 한다. Pd/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub>의 경우 Pd/PZT/RuO<sub>2</sub> 보다 피로 특성은 4 % 감소하였지만, 잔류분극은 75 %인  $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 가 증가하여 Pd/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub>가 FRAM에 응용에 더 적합하였다. DRAM에 응용하기 위해서는 누설전류밀도가 최소화되고,  $P_s$ - $P_r$  차가 커야 한다. Pd/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub>의 경우 Pd/PZT/RuO<sub>2</sub> 보다  $P_s$ - $P_r$ 차가  $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  개선되었고, 누설전류밀도는  $6.0 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 에서  $5.9 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 로 개선되었다. 그러므로 Pd/PZT/Ru/RuO<sub>2</sub>가 DRAM에 응용에 더 적합하였다.

이러한 차이는 하부전극을 제외하고는 모두가 같은 구조이므로 하부전극의 차이가 그 원인이다. 즉, RuO<sub>2</sub>가 산화물전극의 일반적인 특성인 산소원자에 대하여 확산장벽으로서의 역할을 하였기 때문에 계면에서 포획되는 산소공공을 감소시켰고, RTA시 금속전극 Ru가 산소와 결합하여 RuO<sub>2</sub>로 산화되면서 산소가 PZT로 확산되는 것을 최소화시켰기 때문에 결합이 최소화되어 누설전류 특성이 개선되었다. 그리고 25 nm로 증착된 Ru 금속전극 위에 증착한 PZT 박막의 결정성이 RuO<sub>2</sub> 보다 우수하여 양호한 전기적 특성이 나타났다.

즉, Ru/RuO<sub>2</sub> 금속/산화물 이중전극은 Pt 등과 같은 금속전극의 장점과 RuO<sub>2</sub> 등의 산화물전극의 장점을 취한 특성을 얻을 수 있었다. 또한, Ru/RuO<sub>2</sub> 전극의 경우 단지 산소의 주입량을 조절하여 in-situ로 제작이 가능하므로 Pt/RuO<sub>2</sub>, Pt/IrO<sub>2</sub> 등의 다른 이중전극 제작과정 보다 단순한 점도 무시할 수 없는 장점이다.



(a) RuO<sub>2</sub>



(b) Ru/RuO<sub>2</sub>

그림 8. RuO<sub>2</sub>와 Ru/RuO<sub>2</sub> 하부전극 위에 증착한 PZT 박막의 피로 특성 비교.

Fig. 8. Fatigue characteristics of PZT thin films deposited on RuO<sub>2</sub> and Ru/RuO<sub>2</sub> bottom electrodes.

표 2. RuO<sub>2</sub>와 Ru/RuO<sub>2</sub> 위에 증착한 PZT 박막의 전기적 특성.

Table 2. Electrical properties of PZT thin films deposited on RuO<sub>2</sub> and Ru/RuO<sub>2</sub> bottom electrodes.

하부전극	$E_c$ (kV/cm)	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	J ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	Fatigue ( $10^9$ cycle)
RuO <sub>2</sub>	110	20	15	$6.0 \times 10^{-6}$	26%
Ru/RuO <sub>2</sub>	90	35	26	$5.9 \times 10^{-7}$	28%

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Ru/RuO<sub>2</sub>와 RuO<sub>2</sub> 하부전극 위에 RF-magnetron 스퍼터링법으로 300 °C의 기판온도에서 성장한 PZT 박막을 650 °C에서 각각 3 분 동안 RTA를 이용하여 열처리 한 후, SEM과 XRD로 PZT박막의 구조적 특성을 분석하였으며, I-V, P-E, 피로특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) RuO<sub>2</sub> 전극은 기판의 온도가 200 °C일 때 (101)면 방향으로의 우선 성장이 가장 우수하였다. 그리고 Ru 타겟으로 증착시 산소의 양이 5 % 미만일 경우에는 Ru 박막 상만이 나타났고, 아르곤과 산소의 비율이 95:5부터 65:35까지는 모두 Ru상과 RuO<sub>2</sub>상이 혼재하여 나타났다. 아르곤과 산소의 비율이 50:50으로 같은 경우에는 RuO<sub>2</sub> (101)면 방향만이 우세하게 나타났다. 이로써 아르곤과 산소의 비율을 조절함으로써 Ru/RuO<sub>2</sub> 금속/산화물 이중전극은 in-situ공정으로 제작 가능하다.

(2) Ru/RuO<sub>2</sub> 위에 증착한 PZT 박막은  $P_r = 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_s = 35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 90 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $J = 5.9 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 이었고, RuO<sub>2</sub>의 경우에는  $P_r = 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_s = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 110 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $J = 6.0 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 이었다. Ru/RuO<sub>2</sub> 위에 증착한 PZT 박막의 피로 특성은  $P_r$  값이  $10^9$  cycle 이후에 약 28 % 감소하였고, RuO<sub>2</sub>의 경우에는 약 26 % 감소하였다. 즉, Ru/RuO<sub>2</sub> 전극 위에 증착한 PZT 박막은 RuO<sub>2</sub>보다 개선된 누설전류 특성과 P-E이력곡선 특성이 나타났고, 피로 특성은 비슷하였다. 즉, Ru/RuO<sub>2</sub> 금속/산화물 이중전극은 Pt 등과 같은 금속전극의 장점과 RuO<sub>2</sub> 등의 산화물전극의 장점을 취한 특성을 얻을 수 있었다. 또한, Ru/RuO<sub>2</sub> 전극의 경우 단지 산소의 주입량을 조절하여 in-situ로 제작이 가능하므로 Pt/RuO<sub>2</sub>, Pt/IrO<sub>2</sub> 등의 다른 이중전극 제작공정보다 단순한 점도 무시할 수 없는 장점이다.

#### 참고 문헌

[1] S. K. Dey, C. K. Barlingay et al, "Advances in processing and properties of perovskite thin films for FRAMs, DRAMs, and decoupling capacitors", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 1, pp. 181-194, 1994.

[2] 길덕신, 주재현, 주승기, "스퍼터링에 의해 제조된 PZT 박막에 있어서 Ta 첨가 효과", *J. Korean Ceramic Society*, Vol. 31, No. 8, pp.

920-926, 1994.

[3] Tadashi Shiosaki, Masaru Shimizu, Masayoshi Kinoshita, "Characterization of PZT films grown by MOCVD on 6-8 inch Si wafers", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 7, pp. 111-121, 1995.

[4] 신승창, 이문기, 정장호, 배선기, 이영희, "Ar/O<sub>2</sub> 비에 따른 BST박막의 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 12, No. 5, pp. 435-441, 1999.

[5] 정장호, 이문기, 류기원, 최형욱, 이영희, "SOL-GEL법에 의한 PbTiO<sub>3</sub>박막의 제조 및 유전 특성", *한국전기전자재료학회지*, Vol. 12, No. 5, pp. 430-434, 1999.

[6] 마석범, 오형록, 김성구, 장낙원, 박창엽, "PLD법에 의해 제조된 SBT박막의 구조 및 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 13, No. 1, pp. 66-74, 2000.

[7] 마석범, 장낙원, 백동수, 최형욱, 박창엽, "PLD법에 의한 고집적 DRAM용 PLZT박막의 레이저 에너지 밀도에 따른 특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 13, No. 1, pp. 60-65, 2000.

[8] N. Tanisake et al, "Study on gradual reversal of polarization in ferroelectric PZT thin films for adaptive-learning MFSFET applications", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 6, pp. 69-80, 1995.

[9] R. W. Schwartz et al, "Preparation and properties of sol-gel derived PZT thin films for decoupling capacitor applications", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 4, pp. 165-174, 1994.

[10] Sung-Tae Kim, Hyun-Ho Kim, Moon-Young Lee, Won-Jong Lee, "Investigation of Pt/Ti bottom electrode for Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 394-300, 1997.

[11] 황철성, "고유전율 박막재료의 ULSI-DRAM에서의 응용현황과 전망", *요업재료의 과학과 기술*, Vol. 9(6), pp. 605-611, 1994.

[12] 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. 321-322, 1993.

[13] 차선용, "DRAM Storage Capacitor용 고유전율 박막을 위한 Pt 하부전극에 관한 연구", *Kaist 석사학위논문*, pp. 5-11, 1995.

- [14] H. J. Cho, C. S. Kang, C. S. Hwang, J. W. Kim, G. Horu, B. T. Lee, S. I. Lee, and M. Y. Lee, "Structural and electrical properties of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  films on Ir and  $IrO_2$  electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, L874, 1997.
- [15] K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata, and A. Nishimura, "Electrical comparison of Sol-Gel derived lead zirconate titanate capacitors with Ir and Pt electrodes " , *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, pp. 5250, 1995.
- [16] 김유성, "DRAM용  $RuO_2$ 와 Pt 하부전극의 계면 안정성에 대한 연구", 포항공과대학교 석사학위논문, pp. 1-9, 1996.
- [17] 최재용, "강유전재료의 하부전극용  $RuO_2$ 박막의 제조와 물성", 한양대학교 석사학위논문, pp. 1-9, 1995.
- [18] Hiroshi Majwa, "Preparation and properties of Ru and  $RuO_2$  thin film electrodes for ferroelectric thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 33, pp. 5223-5226, 1994.
- [19] Koichi Takemura, Toshiyuki Sakuma, and Yoichi Miyasaka, "High dielectric constant  $(Ba,Sr)TiO_3$  thin films prepared on  $RuO_2/Sapphire$ ", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 64(22), pp. 2967-2969, 1994.
- [20] Maeder T, Muralt P, Sagalowicz L, "Growth of (111)-oriented PZT on  $RuO_2(100)/Pt(111)$  electrodes by in-situ sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 345, No. 2, pp. 300-306, 1999.
- [21] 박 영, "메모리 소자용을 위한 강유전체 PZT 박막 커패시터에 관한 연구", 성균관대학교 대학원 전기전자 컴퓨터공학과 석사학위논문, pp. 46-48, 1999.
- [22] Seung-Hyun Kim, J. G. Hong, S. K. Streiffer, Angus I. Kingon "The effect of  $RuO_2/Pt$  hybrid bottom electrode structure on the leakage and fatigue properties of chemical solution derived  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  thin films", *Journal of Mat. Res. Soc.*, Vol. 14, No. 3, pp. 1018-1025, 1999.
- [23] 임동건, 정세민, 최유신, 김도형, 이준신, "강유전체 박막 커패시터 하부전극에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 추계학술대회논문집, pp. 364-368, 1997.
- [24] Yukio Fukuda, Katsuhiko Aoki, "Effect of excess Pb and substrate on crystallization processes of amorphous  $Pb(Zr,Ti)O_3$  thin films prepared by RF magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36, pp. 5795-5798, 1997.