

PZT 강유전체 박막 캐패시터와 하부전극에 관한 연구

논문
12-7-4

A Study on PZT Thin Film Capacitors and Their Bottom Electrodes

박 영*, 정세민*, 문상일*, 정규원*, 김성훈*, 송준태*, 이준신*

(Young Park*, Se Min Jung*, Sang il Moon*, Kyu Won Chung*, Sung Hoon Kim*, Joon Tae Song*, and Junsin Yi*)

Abstract

This paper investigated experimental influencing factors in Pt and RuO₂ electrode preparations which were adopted to the subsequent fabrication of Pb(Zr_{0.33}Ti_{0.67}) (PZT) thin film capacitors. Because a high substrate temperature may produce a built-in stress, unwanted inter-diffusion, and rough surface morphology, we used two step processes for the bottom electrode and PZT film growth : thin films were grown at a low temperature and then subjected to an RTA treatment. The as-grown bottom electrodes at 300℃ for Pt and 200℃ for RuO₂ gave the film resistivity of 10⁴Ω-cm, rms roughness about 55Å, and the preferred crystal orientation of Pt (111) and RuO₂ (101). RTA treatment of Pt electrode at 600℃ for 30 seconds improved the resistivity to 5×10⁴Ω-cm and generated (111) preferred crystal orientation. PZT films exhibited multicrystalline structure with strong PZT (110) plane and weak (211) plane for an optimized Pt electrode and (111), (200), (112) planes for RuO₂. Well fabricated PZT capacitors showed a leakage current density in the order of 10⁻⁷A/cm², dielectric constant 365, a remanent polarization 27μC/cm², and coercive field 50.5 kV/cm. Further details on the bottom electrode properties and recommended conditions in memory device applications of thin film PZT capacitors are presented.

Key Words(중요용어) : Bottom Electrode(하부전극), RTA(급속열처리), PZT capacitor(PZT 캐패시터), Ferroelectric Thin Film(강유전 박막), Remanent Polarization(잔류분극).

1. 서 론

최근의 기억소자 집적기술은 고속화와 더불어 대용량화가 급속히 진행되고 있다. 하지만 DRAM의 충분한 정전용량 보유를 위한 방안으로 기억용 박막 캐패시터 면적을 증가시키는 기법과 SiO₂ 박막화가 한계에 이르게 되어 유전상수가 큰 재료의 개발이 필요하다¹⁻³⁾. 유전상수가 큰 재료로 기존에 Ta₂O₅, BaTiO₃, SrTiO₃, (Ba, Sr)TiO₃, Pb(Zr, Ti)O₃ 등의 상유전체 또는 강유전체 물질이 연구되고 있다⁴⁻⁷⁾. 이런 다양한 재료 중에서 PZT는 Perovskite 구조로 가장 높은 유전상수를 보이는 재료이며, 박막화하여 소자에 응용할 경우 bulk와는 다르게 계면상

태와 미세구조가 PZT 박막의 전기적 물성을 크게 지배하게된다. 강유전체 박막의 실용화에 있어서 해결해야 할 중요한 문제점 중의 하나가 전극물질의 선택 및 관련공정의 개발이다. 전극은 강유전체 박막을 구동하기 위하여 상부전극과 하부전극으로 구성되어 있으며 급속물질의 전극과 전도성 산화물의 전극이 각각 연구되고 있다. 전극 물질의 필요성은 고유전 물질을 실리콘 기판에 직접 증착 시킬 경우 계면에 non-ferroelectric 층이 생성되는 현상에서부터 발생한다. 계면층의 non-ferroelectric 층은 자유전율을 갖게되어 직접 캐패시턴스에 영향을 주고 외부에서 전기장을 인가했을 때 대부분의 전기장이 계면층, 즉 non-ferroelectric 층에 걸리게 되므로 항전계(coercive field, E_c)를 증가시키게 된다. 양질의 전극물질 증착과 양호한 전극-강유전체 간의 접촉은 계면에서의 전기장의 저하를 일으키지 않아서 강유전 특성을 향상시킬 수 있다. 그러므로 적절한 전극물질의 선택 및 제조공정 기술의 확보와 강유전 박막의 제조공정 최적화 기술이 확보되어야만 강유전체

* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부
(경기도 수원시 장안구 천전동 300, Fax : 0331-290-5819 E-mail : yi@yurim.skku.ac.kr)
1999년 2월 11일 접수, 1999년 6월 29일 심사완료

박막을 이용한 메모리의 실용화가 가능할 것이다. 강유전 재료의 하부전극으로 요구되는 일반적인 사항은 낮은 비저항, 열적안정성, 기관 또는 강유전 박막과의 계면반응 억제 등을 들 수 있다. 이러한 요구를 충족하기 위해서 대기중에서 안정성이 있는 재료로 Pt, Pd 그리고 산화물 전극인 RuO₂, IrO₂, YBCO, LSCO를 CVD, e-beam, DC 또는 RF sputtering 장비를 사용하여 단층 또는 복층구조로 연구되고 있다⁽⁶⁻¹³⁾.

본 논문은 하부전극으로 Pt 그리고 RuO₂를 중심으로 다양한 제작 조건에 따른 영향을 조사하였다. Pt 전극은 SiO₂와 낮은 반응성을 가지고 있어 산소나 유전체에 함유된 금속 성분과 쉽게 반응하지 않으며, 유전체 속으로 확산이 잘되지 않기 때문에 강유전체 재료의 하부전극으로 유망하다. 또한 일함수가 5.34 eV로서 단위 원소물질 중 가장 높아 강유전 재료와의 계면에서 Schottky barrier를 형성할 경우 누설전류를 감소시킬 수 있는 장점 때문에 DRAM의 적용에 있어 유리한 점이 많다. 반면 Pt 박막은 실리콘이나 산화막과의 접착성이 좋지 않고 증착시 형성된 압축응력과 강유전체와의 격자의 불일치등의 원인으로 hillock 현상이 나타나기도 한다. 또한 Pt 박막은 산소원자에 대하여 확산장벽으로서의 기능을 충분히 할 수 없기 때문에 Ti와 같은 확산장벽 층을 필요로 한다^(14, 15). 그러나 본 논문에서는 확산장벽이나 접착성 개선을 위한 다른 금속층을 사용하지 않고 Pt/SiO₂/Si 구조로 하부전극을 형성하였다.

RuO₂ 전극은 강유전체와의 일함수 차이가 작아 누설전류가 크다는 단점 때문에 DRAM용으로는 적합하지 않으나, 강유전체와의 격자간 불일치가 작고, 화학적 상태(chemical state)가 계면에서 급격히 변하지 않음으로써 계면에 포획되는 산소공공(oxygen vacancy)이 감소되어 장기간 기억소자 사용에 따른 자발분극 (Ps) 감소나 항전계가 증가하는 특성이 향상될 수 있어 FRAM의 하부전극의 적용에 유리하다. RuO₂는 박막 자체가 확산장벽으로서의 기능을 가지고 있으며, 고온에서 증착시 hillock이 형성되지 않는 등의 장점이 있다⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

본 연구에서는 PZT 박막 기억소자의 하부전극 형성에 대한 최적조건을 확립하고자 SiO₂(3000Å)/Si 기판에 Pt와 RuO₂ 박막을 여러 가지 조건에서 증착한 다음, 다양한 측정방법으로 하부전극을 분석하였다. 후속 열처리 공정을 통하여 열처리 전·후의 결정구조와 전기적 특성 그리고 표면 거칠기 등을 살펴보고, 최적화된 조건으로 준비된 하부전극 위에 강유전체 PZT 박막 용량기를 제작하여 물리적, 전기적

특성 등을 관찰하여 향후 기억소자 응용을 위한 접근 방법을 제시하였다.

2. 실험방법

본 연구에 적용된 하부전극 및 PZT의 성장과 특성규명 순서를 그림 1에 나타내었다. 하부전극 성장에 사용된 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템(Vacuum Science)은 RF 주파수가 13.56MHz이고 15~400W의 출력을 가지고 있다. 챔버 내 불순물에 의한 박막의 오염을 최소한으로 줄이기 위해 초기진공을 5×10⁻⁶torr 이상의 진공도를 유지하였다. 기관은 1.5cm×1.5cm의 SiO₂ 기관을 아세톤, 메틸알콜, 중류수 속에서 각각 10분간 초음파 세척하는 organic cleaning 법으로 세척한 후에 질소가스로 수분을 제거하였다. 하부전극 박막은 Pt 타겟(φ=2 inch, 99.999%, Cerac), Ru 타겟(φ=2 inch, 99.999%, Cerac)을 사용하여 증착하였다. 타겟과 기관과의 거리는 6cm로 고정하였고 스퍼터 가스로는 Ar을 주입하여 7mtorr에서 작업하였다. RF power는 40W에서 300W까지 가변 하였으며, 기관의 온도는 상온에서 400℃까지 범위에서 하부전극을 성장하였다. 또한 Ru 박막이 형성되는지 RuO₂ 박막이 형성되는지를 알아보기 위해 반응성 가스인 Ar

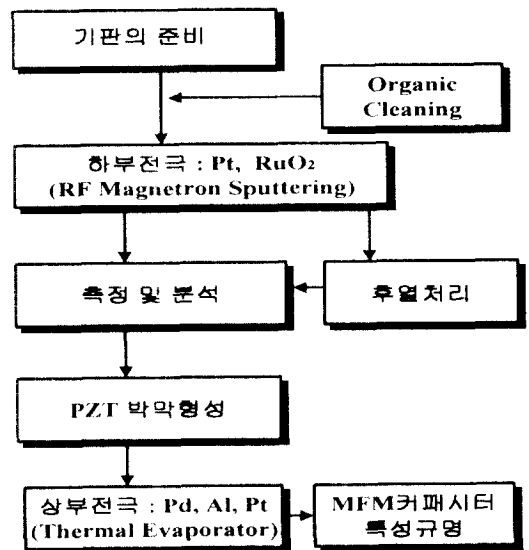


그림 1. 본 논문에서 적용된 실험 순서.
Fig. 1. An experimental procedure used in this paper.

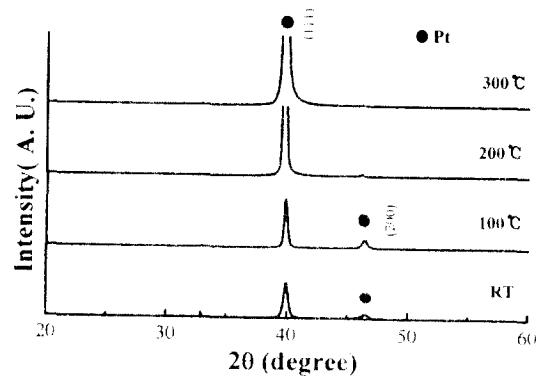
과 O₂의 압력 비를 변화시키면서 실험하였다. 성장된 하부전극은 XRD(Mac Science M18XHF-SRA, λ=1.54Å)로 결정성을 분석을 하였다. 제작된 시료를 질소분위기에서 200℃부터 700℃까지 변화시키면서 후속 열처리한 뒤 비저항의 변화와 표면의 morphology의 변화를 각각 4분 탐침법(Signatone S-30L system)과 AFM(Mitutoyo auto-probe CP)으로 비교 분석하였다. PZT 타겟으로 53/47: Zr/Ti, 5% Pb excess를 사용하여 기판온도 300℃, RF power는 80W로 Ar/(Ar+O₂)비를 가변 실험하였다. PZT 박막의 후열처리는 RTA(rapid thermal anneal)법을 사용하였다. 할로겐 램프 가열방식인 RTA 장비를 이용하여 Pt 경우에는 진공 그리고 RuO₂ 박막은 산소 분위기 하에서 승온속도 25℃/sec로 500℃에서 750℃까지 조사하였다. RTA의 초기 진공도는 청정도를 유지하기 위해서 5×10⁻⁶torr 이상의 진공을 유지하였다. 시료 제작의 마지막 단계로 vacuum evaporator 장치에서 상부전극으로 낮은 일함수 금속인 Al, Cr 그리고 높은 일함수 금속인 Pd, Au 등을 사용하였다. 황동계 shadow mask를 사용하여 약 0.5 mm 직경으로 캐패시터 상부전극을 형성하였다. 제작된 박막 기억용량의 결정구조 분석은 XRD를 사용하였으며, 누설전류 밀도는 Keithley 617 electro-meter를 이용하였다. Pd/PZT/Pt 구조의 정전용량 특성은 1 kHz의 주파수에서 LCR meter(Kotronic 3520)을 이용하였으며, 측정된 정전 용량에 의하여 유전상수를 계산하였다. 강유전체 P-E hysteresis loop는 Radiant사의 RT-66A tester를 이용 virtual ground mode에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

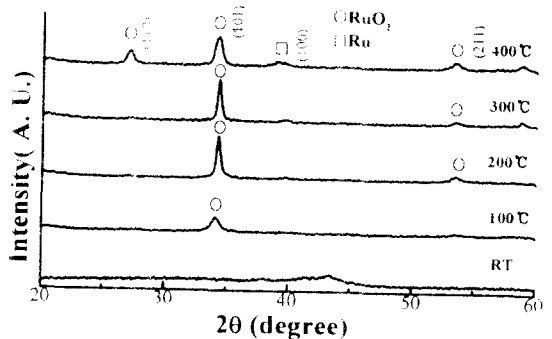
3.1 Pt, RuO₂ 전극의 결정구조

Sputter법으로 Pt와 RuO₂ 박막성장 시 증착온도에 따라 결정구조가 민감하게 변화되므로 일정한 RF power 80W에서 증착온도를 가변 하여 실험을 행하였다. 그림 2에서 증착온도에 따른 Pt 박막과 RuO₂ 박막의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 하부전극 박막은 조사된 온도범위에 대하여 다결정 구조를 보였으며, 증착온도가 증가함에 따라 상대적으로 Pt (111) 면이 증가함을 알 수 있다. 기판온도 200℃ 이상에서 Pt (111) 면으로 급격히 결정성이향상되며, 300℃에서 가장 우수한 결정성을 나타내었다. 증착온도에 따른 RuO₂ 박막의 결정성은 100℃일 경우 RuO₂ (101) 면으로 우선 배향 되었음을 알 수 있다.

기판온도가 200℃로 높아지면 RuO₂ (101) 면의 결정성이 개선됨을 볼 수 있다. 기판온도 300℃에서는 200℃ 경우와 거의 동일한 결정성을 보였지만 미약한 Ru (100) 면 성분이 나타나기 시작하였다. 기판온도가 400℃일 때에는 RuO₂ (101) 면과 (110) 면 배향이 관측되었으며, 또한 상당히 강한 Ru (100) 면의 peak가 관측되었다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 스퍼터된 입자의 표면이동도 증가로 인한 에너지의 불안정이 여러 방향의 결정립 성장을 이루고, 완전한 화학적 결합을 이루지 못해 산소결합이 미반응된 Ru 상이 나타나는 것으로 생각된다¹⁹⁾. 따라서 본 연구에서는 RuO₂ 성장에는 200℃, Pt 성장에는 300℃의 기판온도가 가장 적합한 것으로 조사되었다.



(a)



(b)

그림 2. 증착온도 변화에 따른 하부전극의 XRD 분석 (a) Pt, (b) RuO₂.

Fig. 2. XRD diffraction patterns of bottom electrodes (a) Pt and (b) RuO₂.

Ru 타겟을 사용하여 RuO₂의 박막을 증착하였을 때 O₂의 양이 중요한 요소로 나타났다. O₂의 양의 비율에 따라 박막이 RuO_x 형태로 이때 x는 0에서 2사이로 변화되었다. Ar과 O₂의 비율이 같은 경우에는 RuO₂ 박막이 형성되었다. 하지만 O₂ 양의 비율이 Ar 양의 비율이 보다 낮아짐에 따라 Ru 박막과 RuO_x 박막의 상이 공존하여 나타났다. 또한 이 O₂의 양이 Ar양의 5% 미만일 경우에는 Ru 박막의 상만이 나타났다. 이는 Ar만을 주입하여 증착할 때 챔버의 분위기가 RuO₂ 형성을 위한 음이온(O²⁻)의 충분한 공급을 할 수 없었기 때문이며, 향후 한번 일괄공정으로 RuO₂/Ru 구조를 이용하면 비저항을 줄이는데 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

표 1. 하부전극 열처리온도에 따른 표면거칠기
Table 1. AFM roughness results for various anneal temperatures.

Material	Pt		RuO ₂	
	rms roughness (Å)	average roughness (Å)	rms roughness (Å)	average roughness (Å)
Temperature				
R.T.	55.6	45.3	70.1	56.7
500℃	22.3	17.5	49.8	39.3
600℃	94.9	77.6	131	105

3.2 Pt, RuO₂ 전극의 열처리 특성

Pt/SiO₂/Si 그리고 RuO₂/SiO₂/Si 기판 위에 PZT 박막을 형성할 경우 PZT 박막의 균일성은 각 하부전극의 표면 거칠기에 따라 영향을 받게 된다. AFM으로 측정된 Pt와 RuO₂ 박막의 열처리 전·후의 표면의 morphology를 그림 3에 나타내었다. 상온에서 성장된 Pt 박막의 경우 실효 표면 거칠기 (rms surface roughness)는 55.6 Å이고, RTA 열처리 500℃ 후에는 표면 거칠기가 오히려 22.3 Å으로 개선이 되었으며, RTA 600℃ 처리 후에는 표면의 거칠기가 94.9 Å로 증가하였다. 이는 500℃ 정도의 열처리 온도에서는 하부전극 결정립의 조대화 보다는 하부전극 성장 시에 생성된 스트레스 완화로 표면이 평탄해지는 것으로 생각되며, 600℃ 이상의 열처리 온도에서는 하부전극 결정립 조대화로 인한 거칠기가 증가하는 것으로 사료된다. 표 1에 하부전극의 표면 거칠기 변화를 열처리 온도의 함수로 요약하여 나타내었다. RuO₂ 박막 표면의 morphology 또한 Pt의 경우와 유사하게 실효 표면 거칠기의 수치에서만 차이를 보이고 열처리 온도에 따른 경향은 RTA 500℃ 처리 후에 개선되었고, RTA 600℃ 처리 후에는 roughness가 증가함을 보였다

후열처리 공정은 표면 거칠기 그리고 전기적 비저항에 큰 변화를 주었다. 그림 4에 RTA 열처리 온도에 따른 Pt와 RuO₂의 비저항 변화를 나타내었다. Pt를 RTA 온도 700℃까지 열처리한 결과 300℃에서 700℃까지는 열처리 온도가 높아질수록 비저항이 10⁻⁴에서 10⁻² Ω-cm 대역으로 감소하였다. Pt 전극의 경우 200℃에서 300℃까지는 비저항이 크게 감소하지는 않았으며, RTA 700℃의 열처리 온도에서는 국부적인 Pt 박막의 peeling 현상과 pitting 현상이 나타났다. 이는 Pt 박막과 SiO₂ 기판과의 접착성의 문제와 열팽창계수 차이에 기인한 것으로 향후 비저

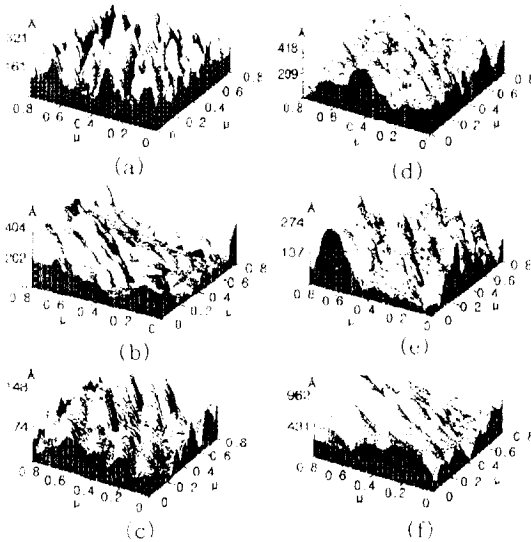


그림 3. 열처리 전·후의 하부전극 박막 표면 morphology (a) Pt as-grown, (b) Pt 500℃, (c) Pt 600℃, (d) RuO₂ as-grown, (e) RuO₂ 500℃, (f) RuO₂ 600℃.

Fig. 3. Surface morphology of Pt and RuO₂ thin films before and after RTA treatments (a) Pt as-grown, (b) Pt 500℃, (c) Pt 600℃, (d) RuO₂ as-grown, (e) RuO₂ 500℃, and (f) RuO₂ 600℃.

항을 줄이기 위한 후속 열처리 온도는 600℃가 가장 좋을 것으로 생각된다. RuO₂의 경우 열처리 온도 200℃ 이후에 비저항이 크게 감소함을 보였다. 이는 RuO₂ 박막 내에 완전하게 결합하고 있지 못한 산소의 결합이 깨어지고, 산소가 증발되어 박막 내에 Ru 상이 혼재하여 낮은 온도에서도 비저항의 감소가 관측되는 것으로 생각된다. 증가된 온도에서 RTA 처리 후의 비저항은 Pt와 마찬가지로 RuO₂에서도 동일하게 열처리의 온도가 상승함에 따라 비저항도 감소하였다. 이런 비저항 결과로 볼 때 향후 전도도 개선을 위해서는 의도적인 RuO_x 형태의 하부전극 사용도 가능하다고 생각된다.

리 온도가 증가함에 따라 PZT (111) 면으로 성장됨을 보였으나 비교적 고온인 750℃ 열처리 후에는 PZT (200) 면과 PZT (112) 면이 강화됨을 볼 수 있다. 하부전극이 Pt인 경우 PZT 박막의 결합밀도가 보다 작은 (110) 면이 주도적인 peak인 반면에 RuO₂ 전극 위에 성장된 PZT 박막은 보다 더 무작위적인 결정면과 결합밀도가 비교적 더 높은 (111) 면이나 (112) 면이 주요 peak로 관측되었다. 이러한 결과로부터 기판의 결정성 및 배향성이 PZT 박막의 성장 방향 및 결정성을 좌우하게 되며, 결국 PZT 박막 특성이 하부전극에 따라 서로 다른 전기적 특성을 나타낼 수 있음을 예측할 수 있다.

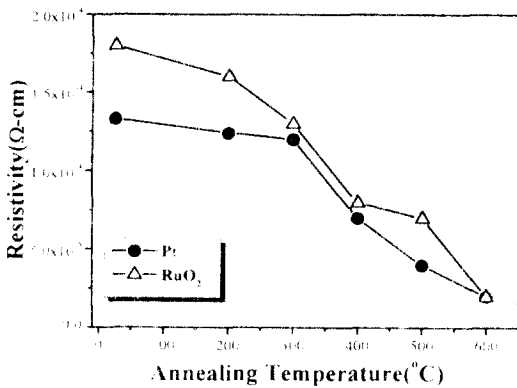
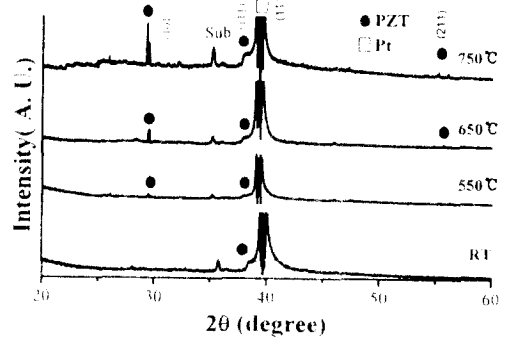


그림 4. Pt와 RuO₂의 RTA 열처리 온도에 따른 비저항의 변화.

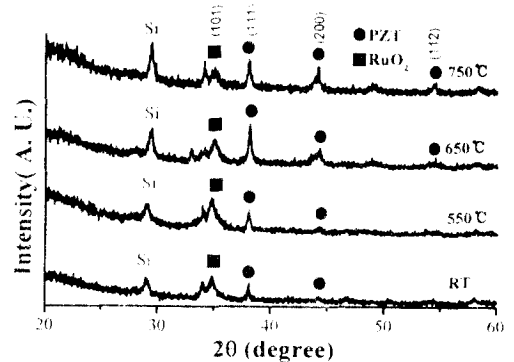
Fig. 4. Resistivity of Pt and RuO₂ thin films as a function of RTA temperature.

3.3 하부전극에 따른 PZT 박막의 특성분석

PZT 박막 캐패시터 제작을 위해 먼저 최적화된 조건에서 Pt/SiO₂/Si와 RuO₂/SiO₂/Si 기판을 형성하고, 준비된 기판 위에 PZT 박막을 300℃에서 성장하였다. 그림 5는 PZT박막의 RTA 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. 기판온도 300℃에서 성장한 PZT/Pt 박막의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 PZT (101)면으로 강한 결정성을 보이고 있다. RTA를 이용 650℃에서 30초간 열처리 한 경우 강유전상인 페롭스카이트 상이 형성되기 시작하였으며, 750℃의 경우 PZT (101) 면 그리고 미약한 PZT (111), PZT (211) 면이 형성되었음을 알 수 있다. RuO₂ 전극위에 성장한 PZT 박막은 650℃까지 열처



(a)

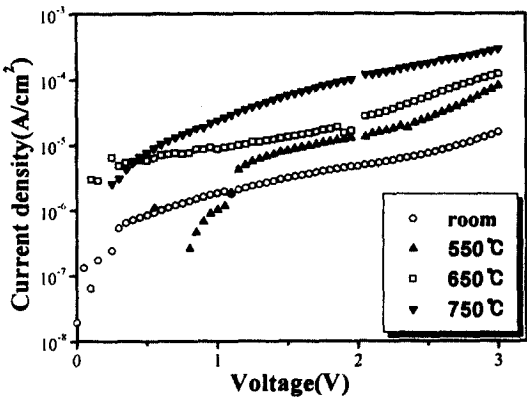


(b)

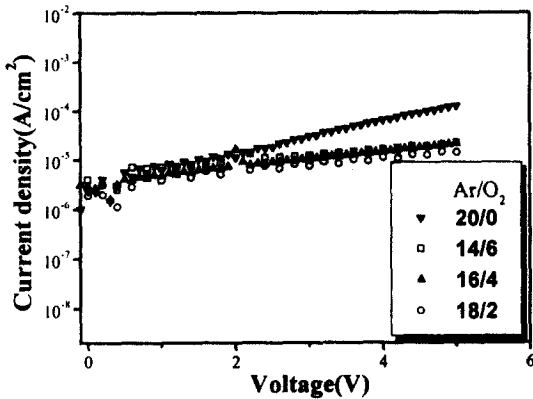
그림 5. 후열처리 온도에 따른 PZT 박막의 XRD 패턴 (a) Pt, (b) RuO₂ 전극.

Fig. 5. XRD diffraction patterns of PZT thin films as a function of RTA temperature (a) Pt and (b) RuO₂ bottom electrode.

성장된 PZT 박막의 결정 구조와 전기적 특성 관계를 알아보기 위하여 I-V, C-V, P-E 등의 전기적 특성을 조사하였다. 그림 6에 Al/PZT/Pt 박막의 열처리 온도에 따른 I-V 특성과 Al/PZT/RuO₂ 구조에서 PZT 박막 성장 시 Ar/O₂ 비율 변화에 따른 I-V 특성을 나타내었다. 상온에서 성장된 PZT/Pt 박막의 경우 인가된 전압을 0V에서 3V까지 변할 때 누설전류 밀도가 2×10⁻⁶A/cm²에서 1×10⁻⁴A/cm²까지 변화됨을 보였다. 또한 열처리 전에 보다 열처리 후에는 약 10² 정도의 누설전류가 증가를 보였다. 이는 열처리 온도 상승에 따른 PZT 박막의 다결정화로 인한 결정립계로의 누설전류 상승에 기인하는 것



(a)

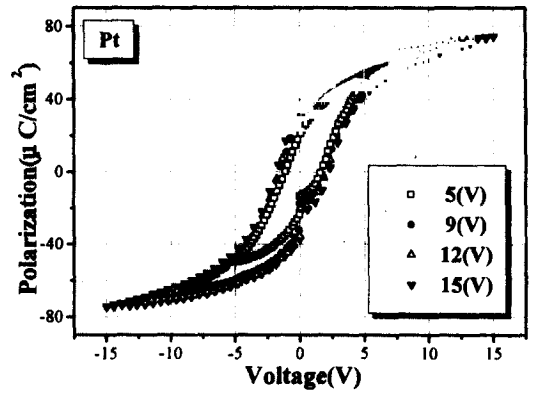


(b)

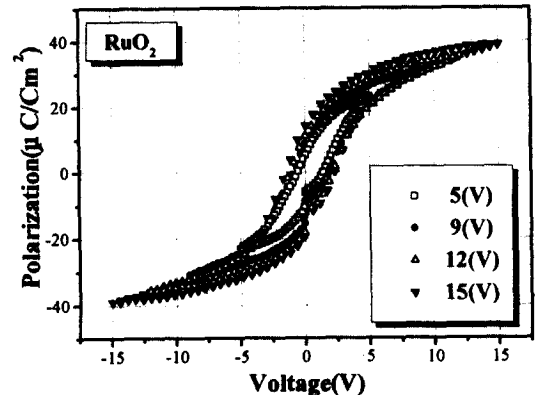
그림 6. 하부전극 위에 성장한 PZT박막의 I-V 특성 (a)Pt, (b)RuO₂.

Fig. 6. Current-voltage characteristics of PZT thin film deposited (a) Pt and (b) RuO₂ bottom electrode.

으로 사료된다^(16, 20). Ar/O₂ 비에 따른 I-V 특성에서, 순수 Ar 주입 시 10⁻⁴A/cm²로 높은 누설전류를 나타내었으며 또한 PZT 박막 성장 시 O₂의 비가 높아질 수록 누설전류는 다소 증가하였다. 이는 산소의 양이 많아지면서 PZT 박막에 완전한 화학적 조성이 잘 이루어지지 않았기 때문이며, 한편 순수한 아르곤 분위기에서 증착된 경우에는 PZT 박막 내의 산소의 결핍이 전기적 특성을 저하시키는 것으로 사료된다. 이런 결과로부터 PZT 박막 형성에서 Ar/O₂ 비율은 18/2가 향후 연구 및 기억소자 응용에 적용 추천된다.



(a)



(b)

그림 7. 인가전압에 따른 P-E 이력특성 (a) Pd/PZT/Pt, (b) Pd/PZT/RuO₂.

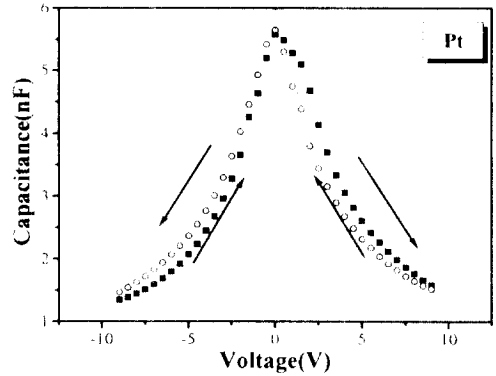
Fig. 7. Ferroelectric P-E hysteresis characteristics as a function of applied voltage (a) Pd/PZT/Pt and (b) Pd/PZT/RuO₂.

표 2. PZT 박막 캐패시터의 강유전 특성.
Table 2. Dielectric and Ferroelectric Properties of PZT Thin Film Capacitors.

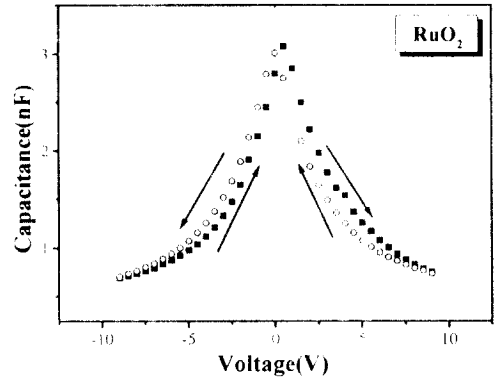
Structure	E_c (KV/cm)	P_s ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)	ϵ_r
Pd/PZT/Pt	50.5	75	27	365
Pd/PZT/RuO ₂	52.9	38	14	200

PZT 박막의 강유전 특성으로 그림 7에 서로 다른 하부전극 위에 생성된 PZT 박막 캐패시터의 인가전압에 따른 P-E 이력곡선을 나타내었다. 인가전압이 5V인 경우에 PZT 박막은 분극을 완전히 일으키지 않아 이력곡선이 포화되지 않았으며, 인가전압이 9V 이상 증가함에 따라 박막 모두 우수하게 포화되는 이력곡선을 보이고 있다. 표 2에 P-E 이력특성 곡선으로부터 추출된 결과를 요약하였다. Pt 전극은 RuO₂ 전극에 비해 잔류분극이 증가하였으며, 항전계는 다소 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 강유전 특성의 변화는 전극의 차이와 하부전극에 따른 PZT 박막의 미세구조 차이에 의해 발생된 것으로 생각된다. P-E 결과에서도 Pt 전극 위에 성장된 PZT 박막은 보다 큰 P_s - P_r 값을 보이고 있어 DRAM 응용에 보다 적합함을 알 수 있다. 인가전압 15V에서 Pt, RuO₂ 기판 위에 생성된 PZT 박막의 항전계 E_c 는 각각 50.5kV/cm, 52.9kV/cm이며 자발분극 P_s 값은 각각 75 $\mu C/cm^2$, 38 $\mu C/cm^2$ 이었다. 이와 같은 특성으로 Pt 전극은 산화물 전극인 RuO₂ 전극에 비해 우수한 강유전 특성을 보였으며 이는 XRD 결과로부터 결정구조상 결함밀도 차이와 PZT 다결정의 결정학적 방향성의 차이에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 각 하부전극의 인가전압에 따른 Pd/PZT/Pt, Pd/PZT/RuO₂ 캐패시터 구조의 C-V 특성을 그림 8에 나타내었다. 각 C-V 곡선에서 좌·우에 두 개의 잘 발달된 peak를 보여 주고 있으며 이는 PZT 박막의 분극변화가 정전용량에 영향을 주고있는 것으로 생각된다. Pd/PZT/RuO₂ 캐패시터 구조의 이력특성이 인가전압에 따라 비대칭 현상을 나타냄을 볼 수 있는데, 이는 상부전극인 Pd와 하부전극인 RuO₂ 전극의 일함수 차이에 의해 고유전율 박막 내에 내부전계가 유도되어 그 차이만큼의 전압관계가 이동되기 때문으로 사료된다. Pt와 RuO₂ 박막 위에 성장한 PZT 박막의 유전율은 각각 365 (Pt전극), 250 (RuO₂전극) 정도의 유전율을 보이고 있다. PZT 박막 캐패시터 응용에서 Pt/SiO₂/Si 기판구조가 I-V,

C-V, P-E 결과에서 RuO₂/SiO₂/Si 기판구조보다 우수한 강유전 특성을 보였다.



(a)



(b)

그림 8. 인가전압에 따른 C-V 특성 (a) Pd/PZT/Pt, (b) Pd/PZT/RuO₂.

Fig. 8. Capacitance versus voltage results (a) Pd/PZT/Pt and (b) Pd/PZT/RuO₂.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 성장한 Pt, RuO₂ 하부전극과 각 전극에 따른 PZT박막 제조시 상형성 거동 및 전기적 특성에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Pt 박막의 경우 기판의 온도가 300℃일 때 가장 좋은 특성을 보였으며 Pt (111) 면으로 우선 배향

하였다. RuO₂ 박막의 경우 기판온도가 200℃에서 결정성이 증가 RuO₂ (211) 면이 관측되었다.

(2) Ru 타겟으로 RuO₂ 박막 형성 시 Ar/O₂ (50/50) 분압에서 RuO₂ 상만이 형성되었다. 그러나 대부분의 경우 RuO_x 상이 형성되었으며, 800℃ 이상까지의 안정한 RuO₂ 박막 달성은 어렵고 열처리 후에는 Ru 상이 공존하는 결과를 얻었다.

(3) 열처리 후 Pt나 RuO₂ 박막의 morphology는 500℃까지는 개선되었으며 이후의 온도에서는 roughness가 증가함을 보였다. 본 논문에서는 비저항 특성을 고려하여 600℃에서 열처리하여 PZT 박막 성장에 사용하였으나 향후 500℃ 열처리 후에 PZT 박막을 성장하면 표면 거칠기에 개선이 있을 것으로 생각된다.

(4) 기판온도 300℃에서 성장한 PZT/Pt 박막의 경우 650℃의 열처리 후에 PZT (110) 면으로 주된 결정성을 나타내었으며, PZT/RuO₂ 박막의 경우 PZT (111) 면으로 먼저 성장되었다.

(5) Pd/PZT/Pt 경우 누설전류는 3V에서 10⁻⁷A/cm² 이며 이는 순수 Ar 분위기에서 성장된 Pd/PZT/RuO₂의 경우보다 1~2 위수(order) 정도의 우수한 누설전류 특성이다.

(6) Pt 전극은 RuO₂ 전극에 비해 잔류분극이 증가하였으며, 다소 항전계는 감소하는 경향이 관찰되었다. 전압 15V 인가 시에 Pd/PZT/Pt, Pd/PZT/RuO₂ 기억 용량기의 Ps는 각각 75μC/cm² (Pt전극), 38μC/cm² (RuO₂전극) 임을 보였다.

(7) Pt와 RuO₂ 전극위에 성장한 PZT 박막의 유전율은 각각 365 (Pt전극), 200 (RuO₂전극) 이다. 이와 같은 결과로부터 Pt 하부전극은 산화물 전극인 RuO₂ 전극에 비해 우수한 분극 및 유전율 특성을 보임을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교의 1996년도 성균학술 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Su, "Ferroelectric Materials and Their Applications", North-Holland, New York, 1991.
2. S. L. Swartz and V. E. Wood, "Ferroelectric Thin Films", Condensed Mat. News, Vol. 1, No. 5, 1992.

3. S. Onishi, "A Half-micron Ferroelectric Memory Cell Technology with Stacked Capacitor Structure", IEDM Tech. Digest, p. 843, 1994.
4. K. Terai, H. Kawakami, H. Miki, K. Kushida, M. Itoga, Y. Goto, T. Kumihashi, N. Yokoyama, M. Moniwa, K. Shoki, T. Kuga and Y. Fujisaki, "Process and Properties of Pt/Pb(Zr, Ti)O₃/Pt Integrated Ferroelectric Capacitors," Proc. 8th Int. Symp. Int. Ferroelectric, Vol. 16, p. 21, 1996.
5. Q. X. Jia, J. Yi, Z. Q. Shi, K. K. Ho, L. H. Chang, and W. A. Anderson, "Electrical Properties of Ferroelectric Thin Film Capacitors with Different Structures" Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 284, pp. 523-527, 1993.
6. Q. X. Jia, Z. Q. Shi, J. Yi, and W. A. Anderson, "Effect of Barrier Layers on BaTiO₃ Thin Film Capacitors on Si Substrates", J. of Elect. Mat., Vol. 23, No. 1, pp. 53-56, 1994.
7. 김형찬, 신동석, 최인훈, "Pt/SrTiO₃/Pb_x(Zr_{1-x/2}, Ti_{1-x/2})O₃/SrTiO₃/Si 구조의 전기적 특성 분석 및 SrTiO₃ 박막의 완충층 역할에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 논문지, 11권 6호, pp. 436-441, 1998.
8. Sung-Tae Kim, Hyun Ho Kim, Moon-Young Lee and Won-Jong Lee "Investigation of Pt/Ti Bottom Electrodes for Pb(Zr, Ti)O₃ Films", Jpn. J. Phys., Vol. 36, pp. 394-300, 1997.
9. B. Ea-Kim, P. Aubert, and F. Ayguavives, "Growth and Characterization of Radio-Frequency Magnetron Sputtered Lead Zirconate Titanate Thin Films Deposited on (111) Pt Electrode", J. Vac. Sci. Tech., Vol. 16, No. 5, pp. 2876-2884, 1998.
10. Yoshihisa Fujisaki, Keiko Kushida Abdelghafar, Hiroshi Miki, and Yasuhiro Shimamoto, "Improved Resistance Against the Reductive Ambient Annealing of Ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Film Capacitor with IrO₂ Top Electrode", IEICE Trans. Elect., Vol. 81, pp. 518-522, 1998.

11. Min-Seok Jeon, Jae-Bok Lee and Duck-Kyun Choi, "Electrical Characterization of Ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films Deposited on Pt-Coated RuO₂ Electrode", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 3991-3995, 1998.
12. Shigeki Hontsu, Masaya Nakamori, Hitoshi Tabata, Junya Ishii, and Tomoji Kawai, "Ferroelectric Field-Control in Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/(Y_{0.6}Pr_{0.4})Ba₂Cu₃O_y Heterostructures and Their Memory", IEICE Trans. Elect., Vol. E80, pp. 1304-1308, 1997.
13. 김정환, 이재형, 문병무, "PLD를 이용한 강유전체(PZT, PST, PT)/YBCO박막 구조의 제작과 전기적인 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회논문지, 11권 7호, pp. 541-545, 1998.
14. 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. 5, pp. 321-322, 1993.
15. Kazuhide Abe, "PZT Thin Film Preparation on Pt-Ti Electrode by RF Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, pp. 2152-2154, 1993.
16. Hiroshi Majawa, "Preparation and Properties of Ru and RuO₂ Thin Film Electrodes for Ferroelectric Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, pp. 5223-5226, 1994.
17. C. K. Kwok, "Containing Oxide Electrodes for Ferroelectric Films", ISIF Proc., pp. 412, 1992.
18. 이문기, 정상호, 이상갑, 이영희, "Sol-Gel법으로 제조한 (Ba, Sr)TiO₃ 박막의 구조 및 유전특성", 한국전기전자재료학회 논문지, 11권 9호, pp. 711-717, 1998.
19. 임동건, 정세민, 최유선, 김도형, 이준신, "강유전체 박막 캐패시터 하부전극에 관한 연구", 한국전기전자재료학회지, 추계학술대회논문집, pp. 364-368, 1997.
20. 상동환, 기현철, 홍경진, 정우성, 김태성, "SrTiO₃ 고용에 따른 (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃ 세라믹의 전기적 특성, 전기화학 추계학술대회논문집, pp. 795-797, 1998.