

Ar/O₂ 비에 따른 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의
구조 및 전기적 특성

Structural and Electrical Properties of (Ba,Sr)TiO₃[BST]
Thin Films with Ar/O₂ ratio

신승창*	광운대학교 전자재료공학과
이문기	광운대학교 전자재료공학과
류기원	여주대학 전자과
배선기	시립인천대학교 전기공학과
이영희	광운대학교 전자재료공학과

Seoung-Chang Shin*	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
Moon-Kee Lee	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
Ki-Won Ryu	Dept. of Electronic, Yeo Joo Institute of Technology.
Seon-Gi Bae	Dept. of Electric Eng., Incheon Univ.
Young-Hie Lee	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.

Abstracts

(Ba,Sr)TiO₃[BST] thin films were fabricated on Pt/SiO₂/Si substrate by RF sputtering technique. The structural, dielectric and electrical properties of BST thin films were investigated with Ar/O₂ ratio. Dielectric constant and dielectric loss of the BST thin film were about 1020 and 2.0[%], respectively. (at RF power 80W, post annealing temperature 650°C, deposition pressure of 5mTorr and Ar/O₂=80/20) For the BST(Ar/O₂=80/20) thin film with polarization switching cycles of 10¹⁰, remanent polarization and coercive field were 0.084[μC/cm²], 1.954[kV/cm], respectively.

1. 서론

정보 통신 산업의 발달에 따라 전자부품의 소형화, 집적화가 급속히 진행되어 가고 있는 요즘, 반도체분야에서는 DRAM소자의 집적도가 높아짐에 따라 하나의 기억소자가 차지하는 면적이 급격히 감소하게 되어 정보를 저장하는 capacitor의 크기도 급격히 감소하게 되었다. 따라서, 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 기존의 SiO₂/Si₃N₄/SiO₂[ONO]와 SiO₂ 박막을 계속해서 사용하는 경우에는 넓은 표면적을 얻을 수 있는 3차원 capacitor 구조를 사용하여야 한다. 그러나, 이와 같은 방법으로는 giga급 메모리소자의 양산성에 많은 문제점이 있어서 고유전율 박막의 개발이 시급히 요구되고 있다. 따라서 페로브스카이트 구조의 고유전율 박막 캐패시터로는 PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃[PZT]등의 강유전성 재료,

SrTiO₃ 등의 상유전성 재료 및 (Ba,Sr)TiO₃[BST]와 같이 강유전성과 상유전성의 조절이 가능한 재료등이 연구되고 있다.^[1] 이들 물질중 BST 강유전 박막은 기존의 SiO₂나 ONO에 비해 매우 큰 유전율을 갖기 때문에 복잡한 구조의 소자를 제조하지 않아도 되는 점과 Sr의 고용량에 따라 DRAM의 동작 온도에서 상유전성을 나타내므로 강유전체의 분극 반전에 따른 열화 및 그에 따른 피로현상을 억제시키며 낮은 누설전류로 DRAM의 refresh 특성을 개선시킬 수 있는 장점이 있다.^[2] 따라서 본 연구에서는 이러한 장점을 지니며 차세대 DRAM용으로 가장 주목받고 있는 BST 박막을 RF Sputtering법으로 Ar과 O₂가스의 분압비에 따라 제조하였으며 박막의 구조 및 전기적 특성을 고찰하여 DRAM용 박막 캐패시터로의 응용가능성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 박막의 제조

본 연구에서는 고주파 스퍼터링(radio-frequency sputtering) 장치(ANELVA,SPF0210)를 사용하여 BaTiO₃와 SrTiO₃가 0.5/0.5 mol비로 제작된 4 inc-h bulk 타겟을 스퍼터링하여 BST 박막을 증착하였다. 하부전극기판으로는 Pt/SiO₂/Si를 사용하여 TCE(trichlorethylene), 아세톤, 2-prophanol 순으로 각각 2분동안 초음파 세척기를 이용하여 세척하였으며, 글로우 방전가스로는 Ar, 반응성 가스로는 O₂를 사용하였다. 박막 증착시 영향을 주는 매개변수로 기판온도, Ar/O₂비, RF power, sputtering 압력 및 열처리온도 등의 공정조건이 있으며, 이 중에서 RF power 80W, 열처리 온도 650℃, 증착압력 5mTorr로 고정시킨후 Ar/O₂ 가스의 분압비를 변화시켜 증착 조건을 결정하였으며, 증착된 박막의 유전특성을 고찰하기 위해 직경이 250 μm인 상부전극(Pt)을 증착하여 그림 1과 같은 MFM-type 캐패시터로 제작하였다.

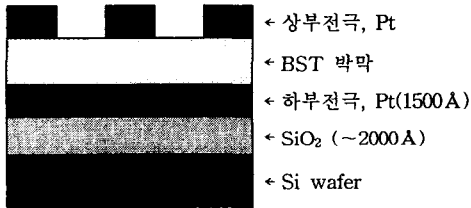


그림 1. BST 박막의 단면 구조

2-2. 측정

Ar/O₂비에 따른 BST 박막의 결정화 과정과 결정상의 변화를 관찰하기 위해 X선 회절분석을 하였으며, 미세 구조적 특성은 SEM으로 조사하였다. 또한 제작된 MFM-type 캐패시터의 유전특성은 LCR-meter(ANDO, AG-4311B)를 사용하여 인가 주파수 변화에 따른 정전용량 및 유전손실을 측정하였으며, 아래의 식 (1)과 (2)로부터 유전상수 K를 계산하였다.

$$\epsilon = \frac{t}{A} \cdot C \text{ [F/m]} \text{ ----- (1)}$$

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \text{ ----- (2)}$$

여기서, C는 정전용량[F], t는 시편의 두께[m], ε₀는 진공중의 유전율 (8.854×10⁻¹²[F/m]), A는 시

편의 전극면적[m²]이다.

또한 전기적 특성을 관찰하기 위해 C-V 특성, 피로특성, 전압에 따른 누설전류특성등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구조적 특성

그림 2는 Ar/O₂비에 따른 BST 박막의 X선 회절분석 결과이다. (Ba,Sr)TiO₃ (100), (110), (111), (211) peak가 관찰되었으며, 산소분압비의 증가에 따라 BST (110) peak의 회절강도는 증가하고, (100) peak의 회절강도가 감소하는 경향을 나타내어, 산소분압비에 따라 박막의 결정상의 변화가 일어난다고 사료된다.

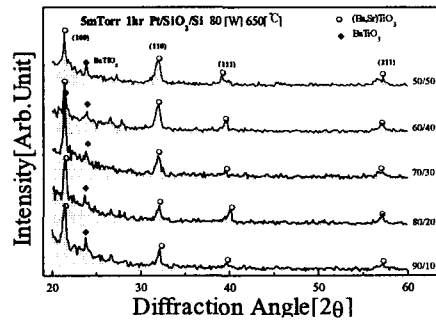


그림 2. Ar/O₂비에 따른 BST 박막의 X선 회절 모양

사진 1은 Ar/O₂비에 따른 BST 박막의 표면형상을 관찰하기 위한 SEM사진이다. Ar/O₂비에 따른 표면을 관찰한 결과 모든 시편에서 granule형태의 grain이 성장하였음을 볼 수 있었다.

3-2. 전기적 특성

그림 3는 C-V 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 정전용량의 최대값은 분역이 반전되는 스위칭 전압이 되며, BST(Ar/O₂=80/20) 박막의 경우 1.6V의 가장 작은 스위칭 전압을 나타내었다. 또한 C-V특성이 원점에 대칭적이지 못하고 한 쪽으로 치우쳐 관찰되었다. 이는 상부전극과 하부전극의 일함수 차이와 박막과 전극 사이의 고정전하(fixed charge) 및 계면효과 등에 의해서 발생하는 효과라고 사료된다.^[3]

BST 박막의 주파수 변화에 따른 유전특성을 그

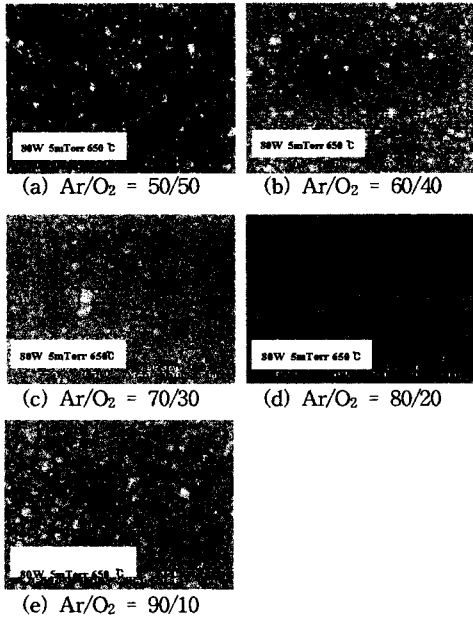


사진 1. Ar/O₂비에 따른 BST 박막의 표면 SEM 사진.

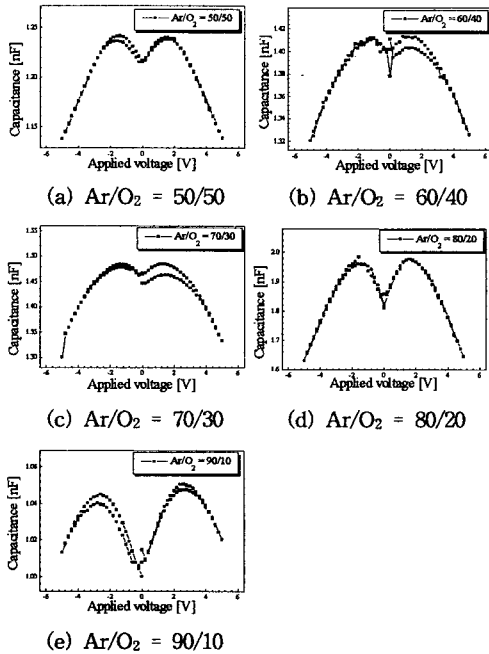
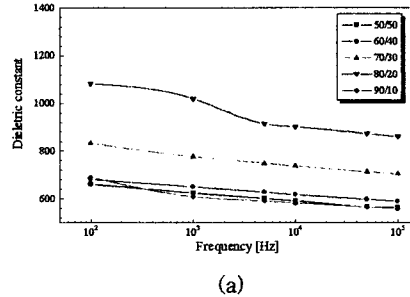
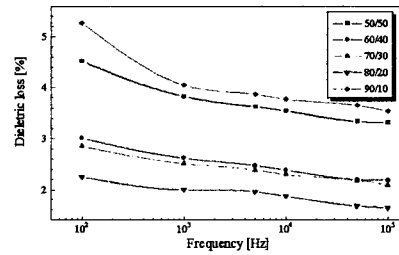


그림 3. Ar/O₂비에 따른 BST 박막의 C-V 특성

림 4에 나타내었다. 인가주파수가 증가함에 따라 유전율과 유전손실은 감소하였으며, 이는 주파수 증가에 따라 시편 내부의 공간 전하의 이동이 억제됨에 따른 효과라고 사료된다.



(a)



(b)

그림 4. 주파수에 따른 BST 박막의 유전특성

또한 Ar/O₂ 비가 80/20인 박막의 경우 다른 시편에 비하여 유전특성이 우수하였으며 유전상수와 유전손실은 각각 1kHz에서 1020, 2.0[%] 이었다.

BST 박막의 읽기 쓰기의 반복으로 발생하는 피로 현상을 관찰하기 위해서 초기 상태와 10⁶, 10⁹, 10¹⁰회의 펄스파를 인가한 후의 P-E 이력 곡선을 사진 2에 나타내었다. 분극 반전회수가 증가함에 따라 잔류 분극과 항전계의 값은 증가하여 10¹⁰회의 펄스파를 인가한 BST(Ar/O₂=80/20) 박막의 경우 각각 1.954 [kV/cm], 0.084[μ C/cm²] 이었다.

그림 5는 인가전압에 따른 누설전류 특성으로서 전류와 전압관계는 인가전압이 증가함에 따라 저전계 영역(I), 완만한 전류 상승 영역(II), 급격한 전류 상승 영역(III)으로 구분되는 공간 전하 제한 전류(SCLC:Space Charge Leakage current) 특성을 나타내었다. BST(Ar/O₂=80/20) 박막의 경우 인가 전압 3[V]에서 1.9 \times 10⁻⁸[A/cm²]의 낮은 누설전류값을 나타내었다.

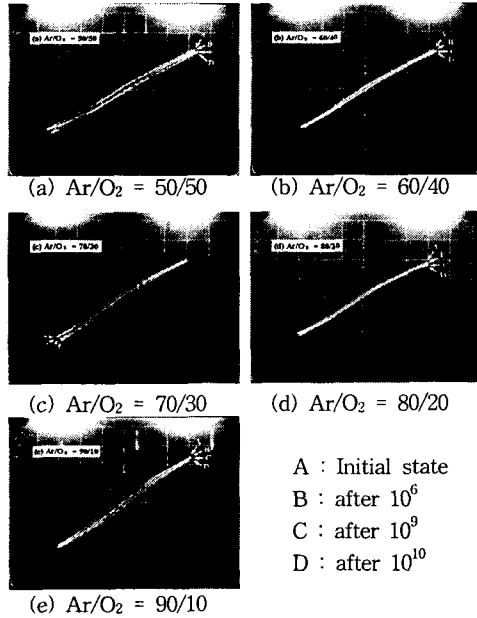


사진 2. BST 박막의 분극반전횟수에 따른 P-E 이력곡선

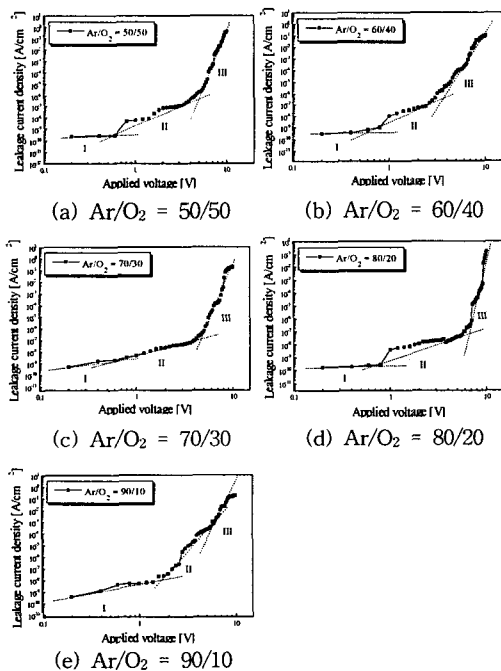


그림 5. 인가전압에 따른 BST 박막의 누설전류특성

4. 결론

본 연구에서는 RF sputtering법을 이용하여 BST 박막 캐패시터를 제조하였으며 Ar/O₂비에 따른 구조 및 전기적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD분석결과 BST (100), (110), (111), (211) peak가 관찰되었으며, 산소분압비의 변화에 따라 결정상의 변화가 나타났다.

2. C-V특성에서 BST(Ar/O₂=80/20) 박막의 경우 1.6V의 가장 낮은 스위칭전압을 나타내었다.

3. 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실은 모든 시편에서 인가주파수가 증가할수록 감소하는 유전분산특성이 관찰되었으며, BST(Ar/O₂=80/20) 박막의 경우 유전상수와 유전손실은 각각 1kHz에서 1020, 2.0[%] 이었다.

4. 분극 반전횟수가 증가함에 따라 잔류 분극과 항전계의 값은 증가하여 10¹⁰회의 펄스파를 인가한 BST(Ar/O₂=80/20) 박막의 경우 각각 0.084[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$], 1.954 [kV/cm]이었다.

5. BST박막의 I-V특성은 공간 전하 제한 전류 특성을 나타내었으며 BST(Ar/O₂=80/20) 박막의 경우 인가 전압 3[V]에서 1.9×10^{-8} [A/cm²]의 낮은 누설전류값을 나타내었다.

이상의 결론으로부터, BST(Ar/O₂=80/20) 박막의 경우 1000이상의 높은 유전상수와 2[%]이하의 낮은 유전손실값을 나타내었으며, 전압에 대한 누설전류 특성이 우수하여 DRAM캐패시터로의 응용이 기대된다.

본 연구는 1997년 한국과학재단의 핵심연구과제 지원비에 의해 연구된 결과의 일부임.
(과제번호 : 971-0911-068-2)

참고문헌

- [1]. M.Azuma, et al., "Electrical Characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrated Ferroelectrics.", Proc. 4th ISIF, pp. 109-117, 1992
- [2]. Yoichi Miyasaka, "High Dielectric (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films for ULSI DRAM Application", Extended Abstracts of 1995 International Conference on Solid State Devices and Materials, Osaka, pp. 506-508, 1995,
- [3]. Anard K.Kulkarni, "Thin Film Ferroelectric Materials and Devices.", IRSP Tutorial, 1990