

## BST 박막의 비대칭전극재료에 따른 누설전류특성

### The Leakage Current Properties of BST thin films with Unsymmetrical Electrode Materials

전장배, 김덕규, 박영순, 박춘배

(Jang-Bae Jeon, Deok-Kyu Kim, Young-Soon Park, Choon-Bae Park)

원광대학교 전자재료공학과

Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwon University

#### Abstract

In this paper, BST( $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ ) thin films were deposited by the rf magnetron sputtering method on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. Pt, RuO<sub>2</sub>, Ag, Cu films for the formation of top electrode were deposited on BST thin films. And then Top Electrodes/BST/Pt capacitors were annealed with rapid thermal annealing(RTA) at various temperature. We have investigated effect of post-annealing on the electrical properties such as dielectric constant and leakage current of the capacitors. It was found that electrical properties of the capacitors were greatly depended on the annealing temperatures as well as the materials of top electrodes. In BST thin films with Pt top electrode was annealed at 700°C, the dielectric constant was measured to the value of 346 at 1[kHz] and the leakage current was obtained to the value of  $8.76 \times 10^{-8}$  [A/cm<sup>2</sup>] at the forward bias of 2[V].

**Key word(중요용어)** : rf magnetron sputtering(rf 마그네트론 스퍼터링), RTA(급속열처리), post-annealing(후열처리), top electrode(상부전극), leakage current(누설전류)

#### 1. 서론

최근에 메모리 반도체 기술분야의 지속적인 개발로 DRAM과 같은 기억소자가 고집적화, 소형화됨에 따라 단위면적 당 요구되는 축적 전하 밀도는 증가하게 되었다. 따라서 기존의 ON(SiO<sub>2</sub>/SiN 복합유전막) 유전막에 근거한 trench 및 stack-capacitor 등의 3차원적인 셀 구조를 활용하여 storage node의 표면적을 넓게 하거나, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같이 ON막에 비해 유전율이 큰 유전체를 사용하여 메모리 셀 당 요구되는 축적 전하 밀도를 확보하고자 노력해왔다. 그러나 이와 같은 시도는 이제는 거의 물리적인 한계두께까지 도달하여 양산성 또는 경제성이 있는 공정 창출이 어려운 실정이다. 이러한 상황에서 고유전 재료를 이용할 경우 간단한 평면구조의 캐패시터로 Gb급 DRAM에 적용할 수 있을 것으로 전망됨에 따라 그 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1)</sup>

현재 고유전율 절연막으로 사용될 수 있는 고유

전체 재료에는 BTO( $\text{BaTiO}_3$ ), STO( $\text{SrTiO}_3$ ), BST( $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ), PbTiO<sub>3</sub>, PZT( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ), PLZT( $(\text{Pb,L a})\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) 같은 페로브스카이트 구조를 갖는 박막재료가 연구되어지고 있다.

이 가운데 BST는 실온에서 높은 유전율뿐만 아니라 낮은 누설전류특성으로 데이터 유지에 유리하고, 안정된 상유전상을 갖고 있어 피로(fatigue)특성과 노화(aging)성질이 없으므로 고집적 DRAM 소자의 가장 유망한 캐패시터 재료로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

고유전율 박막에 있어서 또 하나의 중요한 관심사는 안정된 특성을 갖는 박막을 위한 전극개발이다. BST 박막전극재료에 기존의 ON 유전막 전극재료인 Poly-Si를 사용할 수 없다. Si를 BST용 전극으로 사용할 경우 계면에 저유전율을 갖는 SiO<sub>2</sub> 층이 형성되어 정전용량을 저하시키기 때문에 하부전극의 가장 유망한 후보재료로서 Pt, RuO<sub>2</sub>가 연구되어져 왔다.<sup>3,4)</sup>

또한 상부전극은 BST 박막과 계면의 물리적인 현

상이 전기적 특성에 영향을 준다. 상부전극의 종류에 따른 일함수 차와 BST 박막과 상부전극 계면의 접촉 그리고 오믹접촉의 정도에 의해 누설전류가 다르게 나타남은 물론이고, 정전용량도 계면의 물리적 변화에 의존하고 있다. 이러한 계면의 물리적 특성은 후열처리에 의해 변화시킬 수 있으리라 본다. 다시말해 후열처리에 의해 BST 박막과 상부전극의 오믹접촉을 개선시킬 수 있으며, 계면에 저유전율층의 물리적 변화로 인한 정전용량도 향상시킬 수 있으리라 사료된다.<sup>5)</sup>

또한, 상부전극과 하부전극의 상호특성변화에 의해서도 순·역방향 누설전류의 차이 및 정전용량의 비대칭 현상 등 전기적 특성에 영향을 미치게 된다.

본 논문에서는 BST( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) 박막과 상·하부전극재료의 대칭 및 비대칭에 의한 전기적 특성을 관찰하면서 RTA(rapid thermal annealing)에 의한 상부전극 후열처리에 의한 전극재료와 BST 박막 사이의 전기적인 특성과 물성을 구명하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 전형적인 세라믹 제조방법에 의해 제조한  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 의 조성을 갖는 타겟을 이용하여, Pt(150nm)/ $\text{SiO}_2$ (300nm)/Si 기판위에 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 BST 박막을 200nm 두께로 성장시켰으며 증착조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. BST 박막의 증착 조건.

Table 1. Deposition conditions of BST thin films.

Target	$(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$
Substrate	Pt/ $\text{SiO}_2$ /Si(100)
Base pressure	$< 1.5 \times 10^{-9}$ Torr
Working pressure	$3.0 \times 10^{-2}$ Torr
RF power	180 W
Substrate temperature	300°C
Ar : $\text{O}_2$	8 : 2
Pre-sputtering time	30 min
Deposition time	2 hr

증착된 BST 박막위에 Pt,  $\text{RuO}_2$ 와 Ag, Cu를 각각 rf 마그네트론 스퍼터링과 열증착기(Thermal Evaporator)를 사용하여 상부전극을 점(dot)형으로 증착하므로서 평행평판형의 MIM 구조의 시편을 완성하였다.

이후 이러한 시편에 RTA를 이용하여 다양한 온도(400°C ~ 800°C)에서 1분간 후열처리 하였다.

BST 박막의 결정의 형성 및 구조를 확인하기 위해서 X-선 회절 분석법(XRD : X-ray Diffraction)을 이용하여 분석하였다. 박막 단면의 미세구조를 관찰하고 증착 두께를 측정하기 위해 주사 전자 현미경(SEM : Scanning Electron Microscopy)을 이용하여

살펴보았다. 정전용량의 주파수 특성을 HP 4284A LCR meter를 이용하여 측정하였고, 전압-전류 특성은 HP 4145B Semiconductor parameter를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. BST 박막특성

BST 박막의 후열처리온도에 따른 결정성과 배향성을 알아보기 위해서 X-선 회절분석을 하였다. Pt/ $\text{SiO}_2$ /Si 기판위에 증착된 BST 박막의 XRD 결과를 그림 1에 나타내었다.

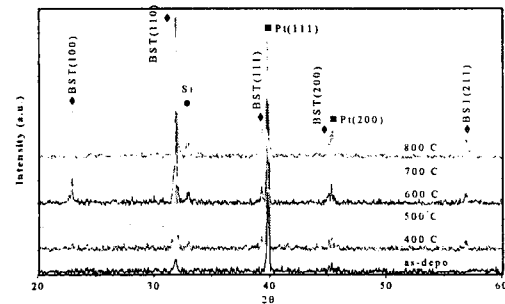


그림 1. 후열처리온도에 따른 BST 박막의 XRD 패턴. Fig. 1. XRD pattern of BST thin films with post-annealing at various temperature.

XRD 패턴을 보면 후열처리한 모든 경우에서 다결정질의 입방정 페로브스카이트구조를 갖는 반면, 후열처리하지 않은 경우에는 결정성장이 미비함을 알 수 있다. 이는 300°C의 낮은 기판온도에서의 BST 박막 초기 증착시 Pt 하부전극과 BST 사이에 형성되는 비정질의 계면층이 후열처리에 결정성장 되어진다고 하겠다. 그러나 후열처리 온도가 증가하면서 결정성은 거의 변화가 없다. 또한 다결정 BST는 (110)방향의 우선배향이 나타나고 있으며, 후열처리온도 600°C 이상 부터는 (100)방향으로도 배향되어지고 있다.

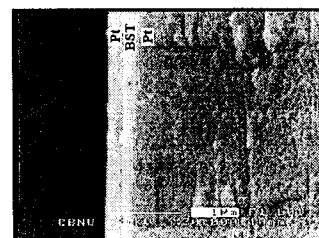


그림 2. 700°C에서 후열처리된 상부전극이 Pt인 BST 박막의 단면 SEM 사진.

Fig. 2. Cross-sectional SEM micrograph of BST thin films for Pt top electrodes with post-annealing at 700°C.

그림 2는 상부전극을 Pt로 증착하고 700°C에서 후열처리한 BST 박막의 단면 SEM 사진을 보여주고 있다. BST 박막은 균일하게 형성되어 안정된 형상을 보이고 있다. SEM 사진에서 BST 박막의 두께는 약 200 nm임을 알 수 있다.

### 3.2 유전특성

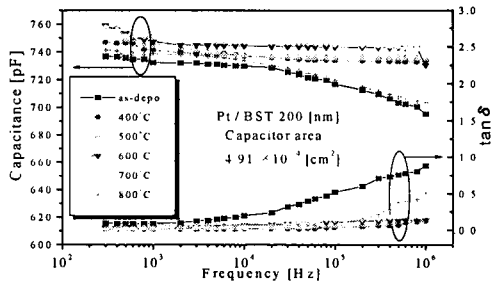


그림 3. 후열처리 온도변화에 따른 Pt 상부전극을 이용한 BST 박막의 주파수-정전용량 특성곡선.  
Fig. 3. Capacitance ratios of the BST films for Pt top electrode with post-annealing at various temperature as a function of the applied ac frequency.

그림 3은 상부전극을 Pt로 증착한 BST 박막의 후열처리 온도변화에 따른 주파수-정전용량 곡선이다. 주파수가 증가함에 따라 정전용량이 감소하고 있다. 이러한 고주파 영역에서 유전율의 저하는 마치 저주파 통과 필터와 같은 박막특성을 나타내고 있다. 고주파영역에서 정전용량의 감소는 유전 손실율의 증가와 상관관계가 있으며 유전분극이 전기장의 변화를 따라가지 못하게 되어 야기되는 위상의 늦음이 바로 유전 손실로 나타나게 된다. 즉 고주파로 갈수록 위상 늦음이 증가되어 정전용량의 감소가 발생하고 유전손실은 커지게 된다. 그러나 후열처리 온도변화에 따른 정전용량은 거의 변화를 보이지 않는다. 상부전극 Pt일 때 700°C에서 후열처리한 BST 박막의 유전율은 1kHz의 주파수에서 약 346정도로 가장 높은 수치를 보였다.

### 3.3 누설전류특성

그림 4는 600°C에서 후열처리한 BST 박막의 상부전극에 따른 누설전류특성을 나타내었다. 순방향 전압을 인가한 경우 전압이 증가하면 전자가 전극을 통해 고유전 박막으로 터널링하여 전류가 급격히 증가하다가 유전완화에 의해 전류가 제한되어 일정한 누설전류가 흐르는 포화영역이 변화함을 알 수 있다.

순방향 전압을 계속 증가시키면 Pt, RuO<sub>2</sub>, Ag, Cu 상부전극일때 각각 5V, 2.5V, 3V, 5.2V(◆부분)에서

쇼트키형 전자방출에 의한 전자전도가 발생하기 시작하여 누설전류밀도가 증가하게 된다.<sup>6)</sup> Pt를 상부전극으로 증착한 경우에 가장 넓은 포화영역을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 Ag와 Cu의 경우에는 상당히 높은 누설전류밀도를 보이고 있다. 반면 Pt의 경우, 2V에서  $8.76 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 의 미소전류를 나타내므로서 가장 좋은 누설전류특성을 보이고 있다. 이런 현상은 일함수 차이로 간단히 설명되어질 수 있다. 즉, 일함수가 각각 4.3eV, 4.4eV, 4.8eV인 Ag, Cu, Ru가 일함수 4.1eV를 갖는 BST와의 일함수 차가 각각 0.2eV, 0.3eV, 0.8eV로서 매우 낮은 수치를 보인다. 이러한 낮은 쇼트키 장벽으로 인하여 전도전자들이 낮은 인가전압에서도 장벽을 넘어 전기전도에 기여를 하므로 유전완화에 의한 포화영역이 좁게 나타나고 쇼트키형 전자방출에 의한 누설전류특성이 지배적으로 나타나고 있다. 상대적으로 일함수가 5.3eV인 Pt와 BST 박막과의 일함수차는 1.2eV를 보임으로써 매우 높은 전위장벽에 의해 포화영역(A영역)이 넓게 나타나고 누설전류밀도가 낮은 수치를 보일 수 있는 것으로 생각된다.

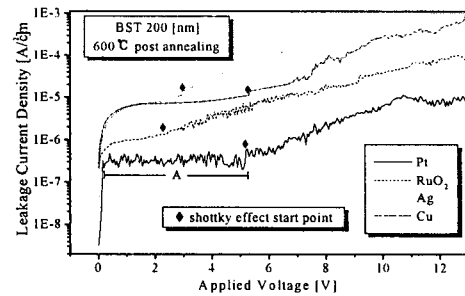


그림 4. 상부전극재료에 따른 BST(600°C post-annealing) 박막의 전압-전류특성 곡선.  
Fig. 4. Leakage current densities of the BST films (600°C post-annealing) for various top electrodes.

그림 5는 상부전극을 Pt와 RuO<sub>2</sub>로 증착한 경우에 후열처리 온도변화에 따른 누설전류특성을 나타내었다. Pt의 경우에 후열처리 온도를 증가시키에 따라 누설전류특성이 700°C까지 향상되다가 다시 800°C에서 저하되었다. 후열처리 온도가 증가하면서 BST 박막의 결정성이 향상되고 상부전극과 BST 박막 계면에 접착력 증가 등의 물리적인 변화로 오믹접촉이 향상되어 누설전류밀도가 감소하는 것으로 보인다. 그러나 700°C 이상의 고온공정에서는 하부전극인 Pt에 압축응력이 제거되면서 BST 박막내로 침투하는 hillock을 형성하여 누설전류밀도가 증가하는 것으로 생각된다.

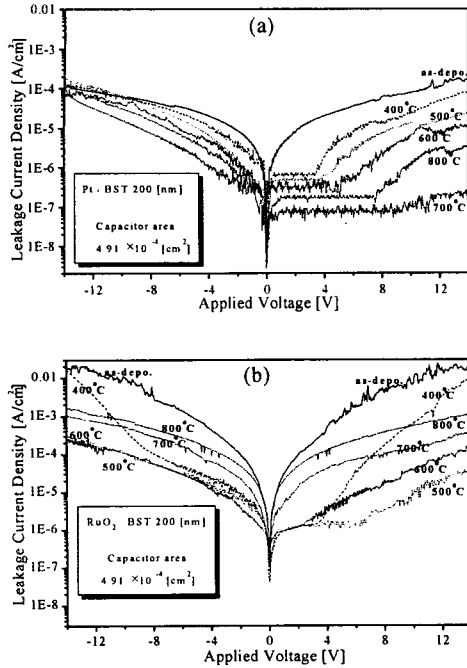


그림 5. 후열처리 온도변화에 따른 상부전극을 (a)Pt, (b)RuO<sub>2</sub>로 증착한 BST 박막의 순·역방향 전압-전류 특성곡선.  
Fig. 5. Leakage current densities of the BST films for (a)Pt and (b)RuO<sub>2</sub> top electrodes with post-annealing at various temperature.

RuO<sub>2</sub>의 경우에는 후열처리 온도가 증가함에 따라 누설전류특성이 500°C까지 향상되다가 다시 600°C 이상에서는 저하됨을 알 수 있다. 고온에서 RuO<sub>2</sub>에 산소공극(oxygen vacancy)이 생성되어 상부전극과 BST 박막사이의 쇼트키 전위장벽이 낮아져 포화영역이 변화하면서 누설전류밀도가 증가하는 것으로 보인다.

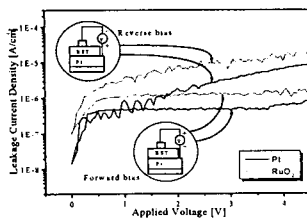


그림 6. 500°C에서 후열처리한 BST 박막의 대칭·비대칭 전극에 따른 순·역방향 전압-전류 특성곡선.  
Fig. 6. Leakage current densities of the BST films for symmetric and unsymmetric electrodes with post-annealing at 500°C.

그림 6은 500°C로 후열처리한 BST 박막의 상부전극이 Pt와 RuO<sub>2</sub>인 경우에 인가전압 방향에 의한 순·역방향 누설전류특성의 비교곡선이다. 상부전극Pt일 경우에 순·역방향 누설전류 차가 RuO<sub>2</sub>일 때 보다 작음을 알 수 있다. 이는 대칭전극(상·하부전극 Pt)일 때, BST와 상부와 하부전극사이의 전위장벽 차이가 비슷하여 누설전류밀도의 수치의 많은 차이가 없지만 비대칭전극(상부전극 RuO<sub>2</sub>)일 때는 전위장벽 차이가 상이하여 누설전류밀도 차이가 큰 것으로 여겨진다.

#### 4. 결론

벌크형 (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 타겟을 제조하여 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 BST 박막을 증착하고, 여기에 Pt, RuO<sub>2</sub>, Ag, Cu 상부전극을 증착하여 400°C~800°C 온도에서 후열처리한 시편의 전기적 특성을 검토하였다.

(1) 주파수가 증가함에 따라 정전용량이 감소하는 현상을 보였으나, 후열처리 온도변화에 따른 정전용량의 변화는 거의 없었다.

(2) 누설전류특성은 상부전극에 순방향 전압을 인가하면 전자호핑전도와 쇼트키형 전자방출전도 방식을 따른다. BST 박막위에 상부전극을 Pt로 증착하고, 700°C에서 후열처리한 경우에 가장 우수한 특성을 보였다.

(3) 상부전극을 Pt로 증착한 BST 박막의 유전율은 1kHz에서 약 346의 고유전율 값을 나타내었고, 누설전류는 2V에서 8.76×10<sup>8</sup>A/cm<sup>2</sup>로 미소전류를 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 원광대학교 공과대학 창업지원센터에 소속된 ECD와 공동연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Y. Ohji et al., IEDM Technical Digest, pp.111, 1995.
2. J. Lee, Y. C. Choi and B. S. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, pp.3644, 1997.
3. H. N. Al-Shareef et al., Gordon and Breach (New York), pp.193-230, 1996.
4. Min-Seok Jeon et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, pp.3391-3995, 1998.
5. Jae-Hyun Joo et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, pp.4382-4385, 1997.
6. W. Y. Hsu, et al., Appl. Phys. Lett., Vol.66, pp.2975-2977, 1995.