

Study on the (Ba,Sr)TiO₃ thin films by MOCVD using more coordinatively saturated Ti precursors

이점현, 김주영, 이시우

포항공과대학교 화학공학과 정보전자재료화학연구실

1. 서론

DRAM의 집적도가 높아지면서 높은 유전율을 가진 (Ba,Sr)TiO₃에 대한 관심이 고조되고 있다. MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition) 공정은 높은 증착속도와 우수한 충덮힘을 나타내며 성분 조절이 용이하여 각광을 받고 있는 공정 기술이다. 그러나 (Ba,Sr)TiO₃ 박막을 MOCVD로 제조시에 널리 사용되는 Ti(i-OPr)₂(tmhd)₂는 비교적 고온에서 분해가 일어나 성분 조절이 어려우며 특정 온도(420 ~ 460°C) 범위에서 박막이 거칠어지고 Ti의 균일성이 떨어져 박막내 protrusion 등이 생긴다. 본 논문에서는 이의 문제점을 개선하기 위하여 새로운 Ti전구체로 Ti(dmae)₄를 개발하여 증착 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

Ti(dmae)₄ 전구체는 Ti에 대한 배위력을 향상시킬 수 있게 질소 원소를 함유한 리간드인 Hdmae(Hdmae=dimethylaminoethanol)를 이용하여 Ti(i-OPr)₄의 리간드를 치환하여 합성하였다. (Ba,Sr)TiO₃ 박막제조용 MOCVD 장비는 Direct liquid injection을 이용한 cold-wall 형태로 이루어졌다. 박막 증착에 사용된 전구체는 Ba(tmhd)₂-PMDT, Sr(tmhd)₂-PMDT, Ti(dmae)₄를 n-butylacetate에 녹인 용액을 사용하였으며 증착시 압력은 1torr, 증착온도는 420 ~ 500°C 범위에서 산화기체로 산소를 이용하였다.

3. 실험결과

새로 개발된 Ti(dmae)₄는 질량분석기를 이용하여 액상에서의 존재양태를 살펴본 결과 단분자형태로 존재하여 질소 원자의 배위가 효율적으로 이루어졌음을 확인하였다. 박막내 조성은 증착온도 420 ~ 460°C의 증착온도에서 유입된 비율과 거의 동일한 박막내 조성을 얻을 수가 있었다. Ti의 리간드를 동일한 형태로 사용함으로써 Ti(i-OPr)₂(tmhd)₂에서 유발된 박막 내의 protrusion 등이 해결됨을 확인하였으며 이를 통해 보다 우수한 균일성을 얻을 수가 있었다. 증착된 박막의 전기적 특성은 질소 분위기에서 열처리하였으며 이후에 상부전극으로 Al, Pt를 사용하여 측정하였으며 누설전류 밀도 10^{-7} A/cm^2 , SiO₂ 등이 산화막 두께 0.8nm를 얻을 수가 있었다. Pt node에 대한 충덮힘을 실험한 결과 440°C에서 0.7, 460°C에서 0.5정도를 얻을 수가 있었다.