

캐패시터용 강유전체 박막의 제조 및 특성

소병문, 박춘배
국립의산대학, 원광대학교

Fabrication and Properties of Ferroelectric Thin Film for Capacitor

So Byung-Moon, Park Choon-Bae
Iri National College, Wonkwang Uni.

Abstract-In the present study, we fabricated stoichiometric $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ thin films at various substrate temperature and contents using of magnetron sputtering method on optimized Pt-based electrodes (Pt/TiN/SiO₂/Si). The substrate temperature deposited at 200[°C], 400[°C] and 600[°C] and crystalline BST thin films show above 400[°C]. Also, the composition of $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ thin films deposited on Si wafer substrate at 400[°C] were closed to stoichiometry(1.015~1.093 in A/B ratio), but compositional deviation from a stoichiometry is larger as SrCO₃ is added. The drastic decrease of dielectric constant and increase of dielectric loss in $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ thin films is observed above 100[kHz].

V-I characteristics of $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ thin films show the decrease of leakage current with the increase of SrCO₃ contents.

1. 서 론

최근의 산업구조가 고도 전문화됨에 따라 전자부품의 경박단소화가 급속히 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 세라믹의 박막 제조기술은 전자소자를 소형화, 대용량화, 고성능화, 다기능화 및 고신뢰성화의 방향으로 연구개발이 꾸준히 진행되고 있다.¹⁻³⁾

반도체 산업은 1940년대 미국에서 시작하여 독일, 일본 등을 중심으로 오늘날까지 눈부신 발전을 해오고 있다. 그 중에서도 반도체 기술을 대표하는 최첨단 제품인 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 소자는 가장 팔목할 만한 발전을 거듭하고 있는데 현재에도 많은 연구를 통해 고집적화가 이루어지고 있다. 또한 DRAM을 구성하는 캐패시터의 충전용량을 증가시키기 위해서는 유전박막의 두께 감소, 캐패시터 면적의 증가 그리고 고유전율 재료의 도입이 이루어져야 한다. 고유전율 재료로는 BTO(BaTiO₃), STO(SrTiO₃), BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃), PLZT((Pb,La) Zr_{1-x}TiO₃) 등이 있는데 이중에서도 실용 온도범위에서 유전율이 높고 우수한 주파수 특성을 얻을 것으로 기대되는 BST에 관하여 팔목할 만한 연구 성과가 얻어지고 있다. (BaSr)TiO₃는 고유전율 재료로서 상온에서 입방정 페로브스카이트 구조로 매우 높은 유전율을 가지며 정전용량의 온도에 따른 변화도 적다. 또한 안정된 조성의 박막을 제조하기가 비교적 용이하고 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 의 조성비로 전기적 특성을 제어하기도 유리해 차세대 유전박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다. 일부 연구자들은 PZT에 비해 차세대 재료로서 가장 우수한 특성은 고주파수(GHz)에서도 유전특성의 변화가 없

어야함을 우선으로 하고 있다.⁴⁾ (Ba,Sr)TiO₃ 박막은 근래에 들어서 많은 연구가 진행되고 있는데, 박막화에 대한 연구는 스퍼터링(sputtering), 화학 증착법(CVD), 유기금속 화학 증착법(MOCVD), 물리 증착법(PVD), 이온빔 스퍼터링법, 졸-겔(sol-gel)법 등에 의한 방법으로 다양하게 제조 및 연구되고 있다.^{5,6)}

따라서 본 연구에서는 안정성과 재현성이 좋고 가장 상업적으로 유망한 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 박막을 증착온도를 변화시키면서 제조하여 미세구조를 관찰하고 전기적인 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 세라믹 타겟 제조

본 실험에서 유전 및 전기적인 특성이 우수한 것으로 알려진 BST계 세라믹 타겟을 제조하기 위하여 사용된 시료는 BaCO₃, SrCO₃, TiO₂ 등이다. 각 시료는 기본 조성식 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3(0.2 \leq x \leq 0.5)$ 으로 하여 10⁻⁴[g]까지 측정 가능한 전자천칭을 사용하여 측량하였으며, 아세톤을 분산매로 하여 알루미늄아 유발에서 12시간 동안 혼합 분쇄하였다. $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3(0.2 \leq x \leq 0.5)$ 으로 조성된 타겟의 제조공정을 그림 1에 나타내었다. 표 1은 본 실험에 사용된 타겟의 종류이다.

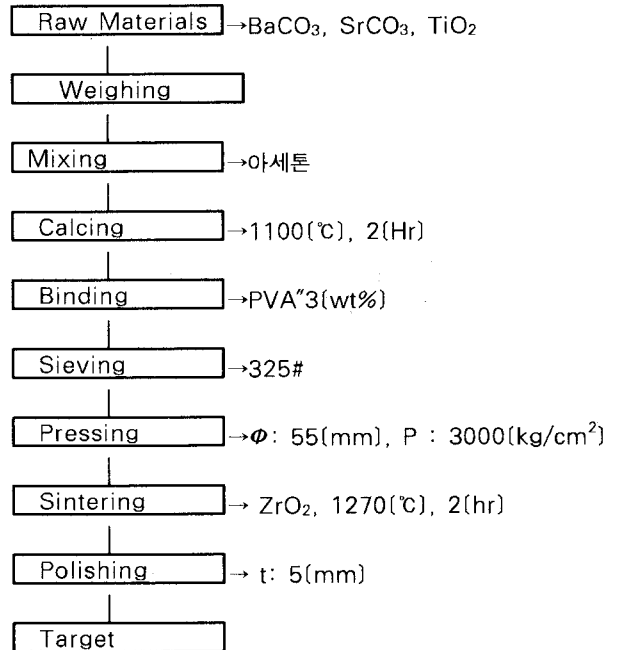


그림 1. 타겟의 제조공정

Fig. 1. Manufacturing Process of Target

표 1. 타겟의 종류

표 1. 타겟의 종류
Table 1. Kinds of target

| | | |
|---------|-----------|-------|
| | A : B | 1 : 1 |
| Ba : Sr | 0.8 : 0.2 | BST-2 |
| | 0.7 : 0.3 | BST-3 |
| | 0.5 : 0.5 | BST-5 |

2.2 BST 박막 제조

(Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ (0.2 ≤ x ≤ 0.5)으로 조성된 타겟을 RF 스퍼터링 장치의 타겟 홀더에 부착한 후에 RF 스퍼터링 장치 내부의 기판 홀더와 타겟와의 거리는 45(mm)로 하였고, BST 타겟의 스퍼터링시 기판의 온도는 각각 200[°C], 400[°C] 및 600[°C]으로 하였다. 기판은 비저항값이 1.5~3[Ωcm]인 P-(100) 실리콘 웨이퍼 위에 백금(Pt)의 하부전극이 증착된 것을 사용하였으며, 기판의 사양은 SiO₂-4000[Å], Ti-2000[Å], Pt-1500[Å]이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm²]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척하여 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였다.

표 2에 실험시 BST 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 상부전극(Top electrode)은 열 증착기(evaporator)를 이용하여 알루미늄(Al)을 증착하여 사용하였다.

표 2. BST 박막의 스퍼터링 조건
Table 2. Sputtering conditions of BST thin films

| | |
|---------------------------|------------------------------|
| Target(2inch) | Sintered BST-2, BST-3, BST-5 |
| Substrate | P-Si(100) |
| Base pressure | 5 × 10 ⁻⁶ (Torr) |
| Working pressure | 1 × 10 ⁻² (Torr) |
| RF power | 200(W) |
| Substrate temperature | 200, 400, 600(°C) |
| Ar : O ₂ | 4 : 1 |
| Target-Substrate distance | 45(mm) |

2.3 측정

2.3.1 구조적인 특성

증착한 BST 박막에 대한 결정립의 구조, 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다.

또한 타겟의 조성에 따른 증착된 박막의 정확한 정량 분석을 하기 위하여 전자빔 미량분석법(Electron Probe Micro-Analysis, EPMA)을 이용하였다. 증착된 박막의 기판온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 분석하였다.

2.3.2 전기적인 특성

증착된 시편의 유전상수(Dielectric Constant)는 LCR Meter(HP 4284A)를 이용하여 주파수 범위 0.1~1000[kHz]에서 정전용량을 측정후 식 (1)에 의하여 계산하였다. 또한 측정된 시편의 두께는 ellipsometer를 사용하여 측정하였다.

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

여기서, ϵ_r :비유전율, ϵ_0 :진공중의 유전율(F/m), C:정전용량(F), S:전극의 면적(m²), d:박막의 두께(m)

시편의 전압-전류 특성 측정은 Semiconductor parameter(HP 4145B)을 사용하여 전압을 일정속도로 증가하면서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 BST 박막의 구조적 특성

그림 2는 실리콘 웨이퍼 기판위에 200, 400, 600[°C]의 기판온도에서 증착한 BST-2 박막의 XRD 형태를 나타낸 것이다. 증착온도가 증가함에 따라 111 배향은 점차 약해지고 약한 220 배향과 함께 221 배향성이 증가하였다. 단결정 기판인 실리콘 웨이퍼 기판위에 증착된 박막의 경우 증착온도 외에 증착 조건의 변화가 없을 때 고유한 배향성이 안임을 알 수 있다. 이러한 경향은 Z.Surowiak 등의 일정한 배향성을 갖는다는 결과와 다르다. 이것은 Z.Surowiak 등이 실험한 박막의 두께가 1000~2000[nm] 정도로 두껍고 이에 따른 고유 스트레스트가 지배적으로 작용하여 다른 요인의 스트레스트가 영향을 덜 미쳤기 때문으로 여겨진다.⁷⁾

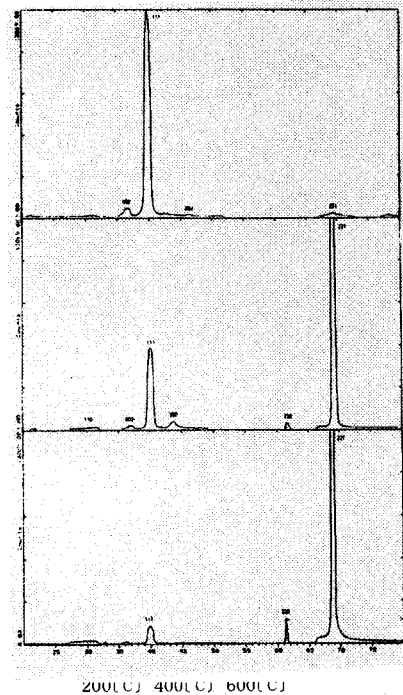


그림 2. 기판온도에 따른 BST-2 박막의 XRD
Fig 2. X-ray diffraction patterns of BST-2 thin films with substrate temperature

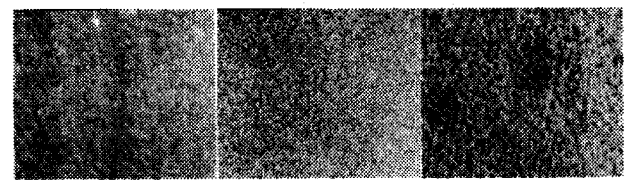


사진 1. BST-2 박막의 전자 현미경 사진
Photo. 1. SEM of BST-2 thin films

사진 1.에 Ar/O₂(4/1), 증착시간 60[min], Power 200[W], Working pressure 1×10⁻²(Torr) 조건에서 기판온도에 따른 BST-2 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 사진에 나타난 바와 같이 기판온도가 증가되면서 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알 수 있으며, 기판온도 400[°C]이상에서 결정립이 크게 성장되고 뚜렷해짐을 관찰할수 있었다. 이것으로 부터 기온도 400[°C]가 BST 시편의 결정립 성장이 활성화되는 온도임을 알 수 있다.⁸⁾

표 2. 400[°C]에서 실리콘 웨이퍼에 증착된 (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ 박막의 구성비

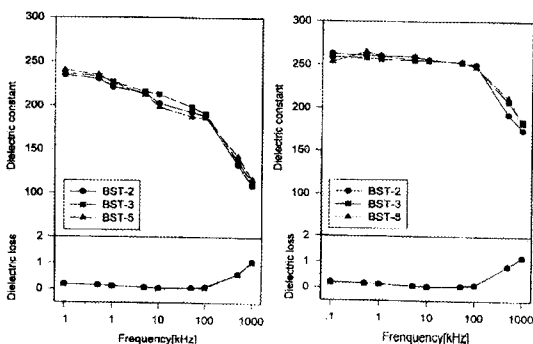
Table 2. The composition of (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin film deposited on Si wafer at 400[°C]

| Composition | A-site | | B-site (Ti) | A/B ratio (Ba+Sr)/Ti |
|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------------|
| | Ba(%) | Sr(%) | | |
| x=0.2 | 41.31(82) | 9.07(18) | 49.62 | 1.015 |
| x=0.3 | 37.92(73.3) | 13.83(26.7) | 48.25 | 1.073 |
| x=0.5 | 27.52(52.7) | 24.70(47.3) | 47.78 | 1.093 |

RF 스퍼터링법으로 제조한 (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하였으며 분석 결과는 표 2에 나타내었다. SrCO₃의 첨가량이 증가함에 따라 즉, A site의 SrCO₃ 함량이 늘어남에 따라 화학량론비로 부터 벗어남이 점차 증가되었다. 이처럼 편기가 발생하는 것은 A site의 Ba와 Sr의 구성비가 타겟의 구성비와 다르게 SrCO₃ 첨가량이 증가함에 따라 적게는 2[%](x=0.2)부터 많게는 3.3[%](x=0.3)까지 박막의 Ba 원소의 구성비가 많음으로 부터 알 수 있듯이 Sr 원소가 박막내에 적게 포함되어 있기 때문인 것으로 생각되며, 타겟의 조성 (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ 중의 Sr원소가 Ba나 Ti 원소보다 스퍼터링을 즉, 기판에 달라붙는 접착율이 작기 때문으로 판단된다. 그러나 대체로 전 조성에 걸쳐 A/B의 비가 1.015~1.093로서 거의 화학량론적임을 나타내었다.

3.2 전기적인 특성

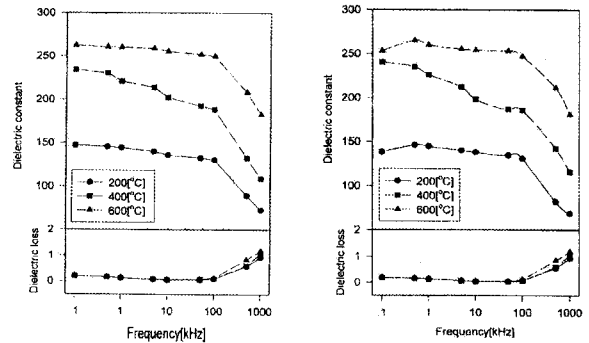
그림 3.은 (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ 박막의 유전상수(Dielectric constant) 및 유전손실(tan δ) 값을 각각 기판온도 400[°C]와 600[°C]에서 증착된 박막에 대하여 MIM (Pt-유전체-Al) 캐패시터 구조로서 측정하였다. 그림 3(a)는 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 약 2500[Å] 두께의 박막에 대하여 상온에서 측정한 값들을 나타낸 것이다. 주파수가 0.1[kHz]로부터 증가함에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가 100[kHz] 이상에서 급격히 감소하였다. 급격히 감소하는 정도는 x=0.2 일때 가장 크게 나타났다. 또한 0.1~100[kHz] 범위의 주파수에서는 유전손실 값이 0.3이하로 조성의 변화에 따라 커다란 차이를 보이지 않으나 100[kHz] 이상의 값에서는 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 커지는 경향을 나타내었다. 그림 3(b)는 기판온도 600[°C]에서 증착시킨 BST 박막의 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. 모든 시편의 유전상수가 기판온도 400[°C]에서 보다 증가하였으며, 그림 3(a)와 비슷한 경향을 나타냈지만 주파수가 증가함에 따라 유전상수의 감소폭은 아주 작게 나타났고 유전손실도 주파수 범위 100[kHz] 까지는 모든 시편에 있어서 거의 일정한 값을 나타내었다. 이것은 기판온도 600[°C]에서 박막의 결정 성장이 촉진되어 안정한 구조를 이루기 때문으로 생각된다.^{9,10)}



(a) 400[°C] (b) 600[°C]

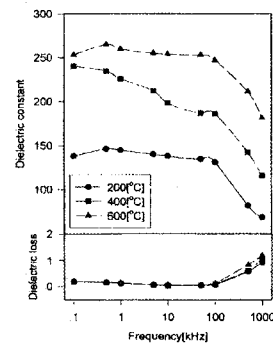
그림 3. 주파수에 따른 BST박막의 유전상수 및 유전손실
Fig 3. Dielectric constant and loss of BST thin films with frequency

세 종류의 시편에 대하여 각각의 증착온도 200[°C], 400[°C] 및 600[°C]에서 60분 동안 증착시킨 (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ 박막에 대한 유전상수 및 유전손실의 변화를 주파수에 따라 측정하여 그림 4.에 나타내었다. 그림 3.과 마찬가지로 유전율은 주파수가 100[kHz]까지는 각각의 증착온도에서 약간씩 감소하는 경향을 보이다가 100[kHz]이후에 급격히 떨어지며, 유전손실은 주파수의 증가에 따라 서서히 감소하다가 pennebaker의¹¹⁾ SrTiO₃ 박막에 대한 결과와 마찬가지로 100[kHz]부분에서 최소를 보인후, 역시 100[kHz] 이상에서 급격히 증가한다. 전체적으로 증착온도가 증가함에 따라 유전상수가 상당히 증가함을 알 수 있었다. 이러한 유전상수의 증가는 증착온도의 증가에 따라 박막의 결정성이 향상된 결과로 생각되며, 유전손실의 경우에 있어서는 산소 결핍이 주된 원인으로 사료된다.¹²⁾ 증착시 20[%]의 산소가 포함된 분위기이지만 10⁻²[Torr]의 저압에서 증착하기 때문에 산소 공공이 쉽게 발생되며 증착온도의 증가에 따라 박막표면으로나 또는 전극쪽으로의 산소 확산속도가 빨라져 산소 공공의 양이 증대되기 때문이다.¹³⁾



(a) BST-2

(b) BST-3



(c) BST-5

그림 4. 주파수에 따른 BST박막의 유전상수 및 유전손실
Fig. 4. Dielectric constant and loss of BST thin films with frequency

그림 5.는 증착온도 600[°C]에서 증착된 BST 박막의 조성에 대한 전압-전류 특성의 변화를 나타내었다. 전 조성에 걸쳐 전압의 증가에 따른 전류의 변화는 비직선적이다. BST-2와 BST-3 박막의 경우 전압의 증가에 따라 급격한 전류의 증가를 보인후 15[V] 이상에서 포화되는 경향을 보이나, BST-5인 경우 전류의 급격한 증가는 약간 완만해지고 지수함수적으로 증가되어 20[V] 이상의 전압에서 역시 포화되는 경향을 나타내었다. 이러한 비직선적인 전압-전류 특성은 전극 제한 전류에 기인한 초기의 급격한 전류 증가 영역의 존재로 설명할 수 있다.¹⁴⁾ 대체로 SrCO₃의 첨가량이 증가함에 따라 박막의 누설 전류는 작아지는 경향을 보이며 특히 BST-5일때 누설전류가 가장 적게 나타났다.

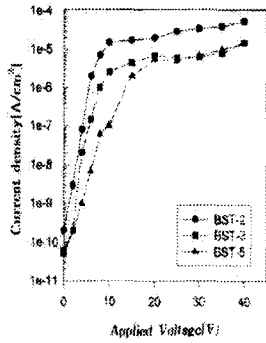


그림 5. 첨가량에 따른 BST 박막의 전압-전류 특성
Fig 5. V-I characteristics of BST thin films with contents

4. 결 론

- RF 스퍼터링법으로 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x = 0.2, 0.3, 0.5$) 박막을 증착온도를 변화시키면서 제조하여 박막의 미세구조와 전기적인 특성을 측정 한 결과는 다음과 같다.
- [1] XRD 분석으로부터 BST 박막은 기판온도가 증가함에 따라 111 배향은 점차 약해지고 약한 220 배향과 함께 221 배향성이 증가하였다.
 - [2] BST 박막의 입자성장은 증착온도가 증가함에 따라 성장이 뚜렷하게 증가함을 알 수 있다.
 - [3] EPMA 분석 결과 400[°C]의 기판온도에서 증착된 박막의 A-site와 B-site 원자량의 구성비가 1.015 ~ 1.093으로 거의 화학량론비적임을 알 수 있었다.
 - [4] 유전특성에서 유전을 변화는 증착온도가 상승함에 따라 큰 폭으로 유전율이 증가함을 나타내었다. 또한 SrCO_3 의 첨가량에 따라서는 거의 비슷한 경향을 나타내었고 주파수 100[kHz] 이상에서는 유전상수의 급격한 감소와 유전손실의 증가를 나타내었다.
 - [5] 전압-전류 특성으로부터 SrCO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 누설전류의 크기는 점차 감소함을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] MICHAEL T. LANAGAN, J.H.KIM et al., "Microwave Dielectric properties of Antiferroelectric Lead Zirconate", J. Am. Ceram. Soc., Vol.71(4), pp.311~16, 1988.
- [2] R. C. KELL, A. C.GREENHAN et al., "High-permittivity Temperature-stable Ceramic Dielectrics with Low Microwave Loss", J. Am. Ceram. Vol.56(7), pp.352~54, 1973.
- [3] J. B. MACCHESNEY, P. K. GALLAGHER et al., "Stabilized Barium Titanate Ceramics for Capacitor Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46(5), pp.197~202, 1963.
- [4] Z. Surowiak, A.M. Margolin, I.N. Zaharochenoko, and S.V. Biryukov, "The Influence of structure on the Piezoelectric properties of BaTiO_3 and $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ Thin Films with a Diffuse Phase Transition", Thin Solid Films, Vol.176, pp.227-46, 1989.
- [5] A.E. Feuersanger, A.K. Hagenlocher, and A.L. Solomon, "Preparation and Properties of Thin Barium Titanate Films", J. Electrochem. Soc., Vol.111(12), pp.1387-391, 1964.
- [6] P.C. Van Buskirk, R. Gardiner, and P.S. Kirilin, "Microstructure of Thin Films Grown By Reduced-Pressure CVD", MRS Symposium Proceeding, Vol.202, pp.235, 1991.
- [7] Z. Surowiak, A.M. Margolin, I.N. Zaharochenoko, and S.V. Biryukov, "The Influence of structure on the Piezoelectric properties of BaTiO_3 and $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ Thin Films with a Diffuse Phase Transition", Thin Solid Films, Vol.176, pp.227-46, 1989.

- [8] K. Fujimoto, Y. Kobaashi, and K. Kubata, "Growth of BaTiO_3 - SrTiO_3 Thin films by R.F. Magnetron Sputtering", Thin Solid Films, Vol.169, pp.249-56, 1989.
- [9] E.N. Bunting, G.R. Shelton, and A.S. Creamer, "Properties of Barium-Strontium Titanate Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.30(4), pp.114-25, 1947.
- [10] L.P. Cook, M.D. Vaudin, P.K. Schenck, W. Wong-ng, C.K. Chiang, and S.P. Brody, "Microstructural Changes during Processing of Laser Deposited BaTiO_3 and PZT Thin Films", MRS Symposium Proceeding, Vol.202, pp.241, 1991.
- [11] W.B. Pennebaker, "Rf sputtered Strontium Titanate Films", IBM J. Res. Develop., Nov. pp.686-95, 1969.
- [12] A. R. von Hippel, Dielectrics and Waves, John Wiley and Sons Inc., New York, pp.228, 1954.
- [13] C.A. T.salama, and E. Siciunas, "Characteristics of rf Sputtered Barium titanate Films on Silicon", J. Vac. sci & Technol., Vol.9(1) pp.91-6, 1972.
- [14] K. Sreenivas, A. mansingh, M. Sayer, "Structural and Electrical Properties of rf-Sputtered Amorphous barium Titanate Thin Films", J. Appl. Phys., Vol.62(11), pp.4475-481, 1987.