

## 적층형 커패시터의 응용을 위한 고유전 박막 재료의 연구

### The study of the high dielectric thin films for MLCC

장범식, 최원석, 문상일, 장동민, 홍병유, 이준신

(BumSik Jang, Wonseok Choi, Sang-II Moon, Don-Gun Lim, Dong, Min Jang, Byoungyou Hong, Junsin Yi)

#### Abstract

Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (BZT) thin films of x=0.2 and 150nm thickness were prepared on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by RF Magnetron Sputtering deposition at several temperature (400°C, 500°C, 600°C). As the substrates temperature increase, crystallization of the films and high dielectric constants can be obtained. Capacitance of the film deposited at high temperature is more sensitive to the applied voltage than that of the film deposited at low temperature, and the film's breakdown voltage is higher in low temperature.

**Key Words** : Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>, mole fraction, perovskite, tan δ, MLCC

#### 1. 서론

BaTiO<sub>3</sub> 계 강유전 세라믹스는 높은 유전상수( $\epsilon > 2000$ )와 낮은 유전손실 특성에 의하여 메모리 셀 및 박막 커패시터로의 응용에 관한 연구가 진행되고 있다. 특히 DRAM 커패시터로 응용할 경우, 높은 유전상수와 낮은 누설전류가 요구되어 PZT, BaTiO<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (BZT) 등의 강유전체 박막들이 기존의 SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 대체 유전체 박막으로 보고되고 있다. 그러나 이들 재료중 PZT와 PLZT는 우수한 유전특성을 지니고 있으나 주된 구성성분인 Pb의 높은 휘발성에 기인하여 열처리시 인접부문의 확산 및 높은 누설전류등이 단점으로 지적되고 있다.<sup>[1-6]</sup>

BZT 박막은 perovskite 구조의 ABO<sub>3</sub> 화합물에서 BST와 같이 BaTiO<sub>3</sub>의 A site를 치환하는 대신 B site를 치환하여 얻은 박막으로, BZT는 BST와 비슷한 유전상수를 가지면서도 작은 누설전류 특성을 가

진 물질로 보고되고 있다<sup>[7]</sup>. Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>는 Zr과 Ti의 mole fraction이 매우 중요하며 현재까지 보고된 내용으론 0.2/0.8의 Zr/Ti mole fraction이 가장 우수한 특성을 보인다<sup>[8]</sup>. 이렇듯 BZT 박막은 고주파에서도 좋은 유전특성을 가지며 차세대 DRAM 유전체로서 사용이 가능하지만 그간 진행되어진 연구가 많지 않다. 본 실험을 통해 BZT 박막을 sputtering 방법으로 증착하여, Zr과 Ti의 mole fraction을 0.2/0.8로 고정한 후 BZT 물성을 평가하여 차세대 고용량 절연 박막 재료로의 가능성을 살펴보았다.

#### 2. 실험방법

용된 기판은 thermal SiO<sub>2</sub>가 400 nm 성장된 p-type Si wafer를 아세톤, 메탄올, 증류수 속에서 각각 10분간 초음파 세척한 후, 하부전극용 Pt를 rf magnetron sputtering법으로 150 nm의 두께로 성장시켜 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si기판을 제조하였다. Pt 성장시의 기판온도는 400 °C, RF power는 120 W, 성장압력은  $5 \times 10^{-3}$  Torr 이었다. BZT 박막은 제작된 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 rf magnetron sputtering법으로 2 inch target Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>를 사용하여 증착하였다. sputtering 전 chamber내의 불순물을 제거하기 위하

\* 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부  
(경기도 수원시 장안구 천천동 성균관대학교,  
Fax: 031-290-7159  
E-mail : cbs7862@mail.skku.ac.kr )

여 chamber의 초기 진공도를  $2 \times 10^{-5}$  Torr로 1시간 동안 유지했으며, target 표면의 오염물질을 제거하고 plasma의 안정화를 위해 shutter를 닫고 RF power 80 W Ar가스 분위기에서 10분간 pre-sputtering을 수행한 뒤, 산소를 주입하였다. 증착시 Ar과 O<sub>2</sub>의 가스비는 3:1로 고정하고(Ar : 16 sccm, O<sub>2</sub> : 4 sccm) 기판온도를 400 °C, 500 °C와 600 °C로 변화시켜 BZT 박막을 증착하였다. BZT 박막의 sputtering 조건들을 그림 3-2와 표 I에 정리하였다. 전기적 특성평가를 위해 Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> 박막을 열처리한 후에 상부 전극으로 Al을 기상 열 증착법을 이용하여 MFM 커패시터를 제작하였다. 금속 전극에 gold wire를 은풀(silver paste, 99.99 %, Dotite D-500, Fujikura Kansei)로 접착하였다. 상부전극으로는 높은 일함수 금속인 Pd을 열처리하지 않고 사용하였다. 제조된 박막의 두께와 표면상태는 surface profiler (Tencor Alpha-Step 500)와 주사전자 현미경(SEM, Hitachi S-2150)을 사용하여 측정하였고, 박막의 결정구조 고찰을 위하여 XRD(X-ray diffraction, Mac Science M18XHF-SRA) 분석을 수행하였다. MIM 구조를 갖는 박막의 전류-전압 특성은 pA meter/dc voltage source(HP 4140B)를 사용하여 측정하였고, BZT 박막의 유전특성은 multi-frequency LCR meter(HP 4275A)을 사용하였다.

표 1. BZT 박막의 증착조건

Table 1. Deposition conditions in BZT films

Sputtering parameter	Conditions
Target	Sintered BZT ceramic target
Substrate	Pt(150 nm)/SiO <sub>2</sub> /Si
Target-substrate distance	65 nm
Base pressure	$2.0 \times 10^{-6}$ Torr
Working pressure	$5.0 \times 10^{-3}$ Torr
Deposition Time	1 hour
RF power	80 W
Substrate temperature	400 °C, 500 °C, 600 °C
Film thickness	150 nm

### 3. 결과 및 토의

그림 4-1은 400 °C에서 600 °C로 온도를 가변하여 증착한 BZT 박막의 XRD pattern이다. 후열처리를 하지 않고도 모든 조건의 박막에서 (111)과 (200)

방향으로 강한 다결정 perovskite BZT peak이 나타나고 있으며, 400 °C에서 매우 약하게 나타났던 (110)방향의 BZT peak와 (200)방향의 BZT peak 증착온도가 증가함에 따라서 결정성이 향상되어 X-선의 회절강도가 증가하였으며, 특별한 이차상형성은 발견할 수 없었다. 또한, 500 °C부터 Pt (200)방향의 peak이 확인되고 증착온도가 증가함에 따라 Pt (110)방향의 peak의 강도가 커지는 것으로 보아 하부기판(Pt)도 증착시(400 °C, 500 °C, 600 °C, 1시간) 후열처리 효과가 일어나는 것으로 사료된다.

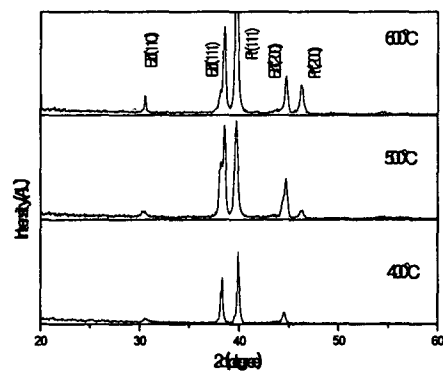


Fig. 1. 증착온도에 따른 BZT 박막의 XRD 패턴

그림 2와 그림3에서는 BZT박막의 증착온도별 미세구조변화를 보여주는 평면 SEM사진과 AFM image이다 400 °C에서 증착된 시편은 비정질의 특성을 보여주고 있다. 500 °C에서 증착된 시편에서는 0.05~0.15 μm 크기의 결정립이 국부적으로 성장된 것을 확인할 수 있고, 600 °C는 0.1~0.3 μm크기의 결정립이 성장된 것을 확인할 수 있으며, 전반적으로 증착온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. 또한 박막의 표면 거칠기는 각 온도가 증가함에 따라 0.845nm, 1.655nm, 6.614nm로 증가하였다. SEM결과는 XRD 분석결과와 마찬가지로 증착온도가 증가할수록 박막의 결정성이 향상됨을 증명해주며, 이는 기판온도의 증가에 따라 박막표면에서의 원자들의 이동도가 증가하기 때문이다.

주파수에 따른 유전율과 유전손(tanδ)의 변화를 그림 4에 나타내었다. 150 nm 두께의 BZT 박막이 열처리 과정을 거치지 않고도 높은 유전상수를 가지는 것을 확인할 수 있다. 400°C에서 증착한 시편의 유전상수는 약 100정도의 값을 가지고, 500°C는 약 150, 600°C는 약 250의 값을 나타낸다. 증착온도가 증가함에 따라 유전상수가 현저히 증가하는 것을 알 수 있으며, 측정주파수에 관계없이 거의 일

정한 값을 가진다. 이것은 그림 1와 그림 2의 SEM 사진과 XRD 분석결과에서와 마찬가지로 박막의 결정화가 진행됨에 따라서 유전상수가 증가한다는 것을 보여준다. 유전손실은 400°C에서 0.019(@ 10 kHz)에서 0.033(@ 1MHz)로 큰 차이가 없지만, 500°C에서는 0.022에서 0.065, 600°C의 경우에는 0.025에서 0.07로 측정주파수에 따른 유전손실의 차이가 크다. 특히, 200 kHz 이상의 측정주파수에서 500°C, 600°C에서 증착된 박막의  $\tan\delta$  값이 더 커지는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 결정화가 진행되며 박막내부에 생긴 결함들에 의하여 측정주파수가 커짐에 따라 유전손실로 작용하기 때문이다.

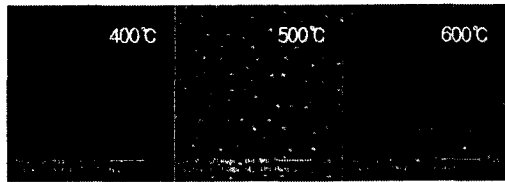


Fig. 2. 증착온도에 따른 BZT박막의 SEM사진

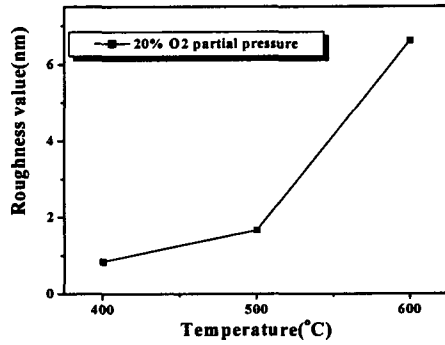
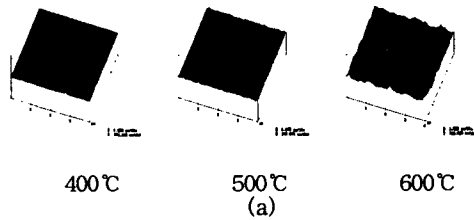


Fig. 3. 증착온도에 따른 (a) AFM images와 (b) Roughness 값

증착온도에 따른 Current Density-Electric Field(J-E) 특성을 그림 5에 나타내었다. 전반적으로 시편의 증착온도가 낮을수록 누설전류가 작고, 절연 파괴전압은 높았다. 400°C에서 증착된 시편의 경우 666.7 kV/cm (10 V)까지는  $5.73 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>의 누설전류를 유지하고 이후 누설전류 값이 급격히 증가

하는 schottky conduction이 시작되었다. 500°C와 600°C의 경우 역시 500 kV/cm 이후로 급격히 누설이 증가하는 것을 볼 수 있다. 0 V를 중심으로 비대칭적인 모습을 나타내고, 0 V에서 -10V 방향으로 측정시 누설이 빠르게 발생하는데 이는 상부전극(Pd)과 BZT 박막의 계면이 결함에 의한 것이라 사료된다.

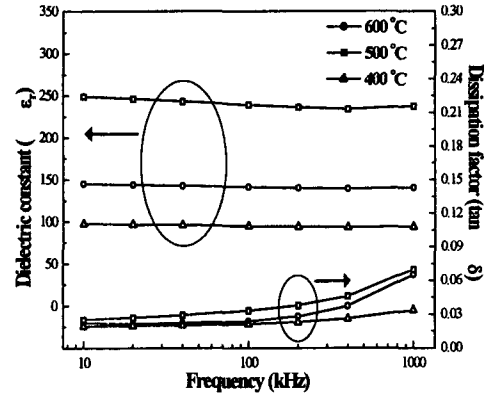


Fig. 4. 주파수 변화에 따른 유전율과 유전손

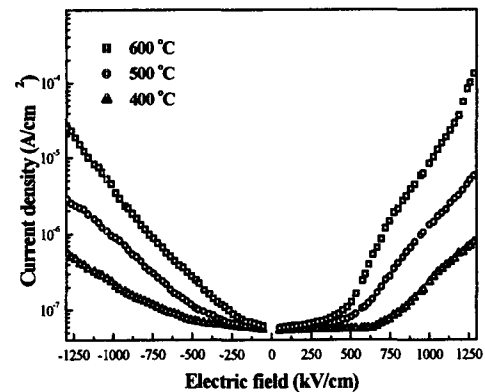


Fig. 5. 증착온도에 따른 BZT 박막의 전류-전압 특성

1MHz에서 측정된 Pd/BZT/Pt MIM 커패시터 구조 박막의 Capacitance-Voltage(C-V) 특성을 그림 4-5에 나타내었다. 전반적으로 BST, PZT 계열의 물질과 비슷한 특성을 보여주고 있으며, 400°C에서 증착된 시편의 정전용량-전압 곡선은 인가한 전압에 관계없이 일정한 정전용량값을 유지한 반면, 500°C와 600°C에서 증착된 시편은 그림에서와 같이 인가한 전압에 민감하게 변화하였다<sup>[9-10]</sup>. 500°C에서 증착된 시편은 0 V를 중심으로 대칭적인 모습을 나타내고 있다. 인가전압이 증가함에 따라 capacitance 값이 작아지는 것은 전극과 유전체 사이

에 space charge region이 형성되었기 때문이다<sup>[11]</sup>. 600°C에서 증착된 시편은 최대정전용량( $C_{max}$ ) 대비 정전용량(C)의 비가 0.94의 값을 나타내며, 0 V를 중심으로 비대칭적인 모습을 나타낸다. 이는 XRD의 결과나 SEM사진을 통해서 알 수 있듯이 박막의 결정화가 진행되며 BZT 박막이 강유전성을 나타내었다고 사료되고, 또한 상부전극(Pd)와 하부전극(Pt)와의 일함수 차이와 전극과 박막 사이에 존재하는 결합에 의한 내부바이어스 영향 등의 조합이라 사료된다<sup>[12]</sup>.

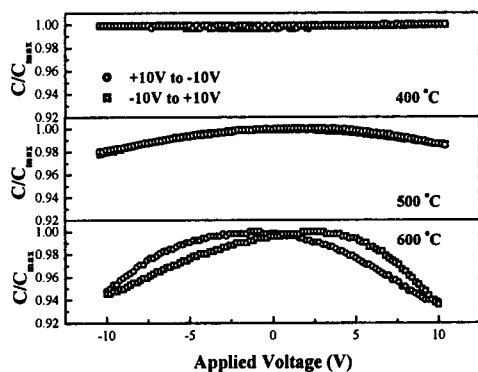


Fig. 6. 증착된 BZT 박막의 온도에 따른 C-V 특성

#### 4. 결론

본 연구에서는 BZT 박막은 증착온도가 증가할수록 유전상수가 증가하였고, 박막의 결정성이 증가하였다. XRD 분석결과 증착온도가 증가할수록 BZT(110)방향의 peak와 BZT(200)방향의 peak의 X-선 회절강도가 증가하였고, 모든 온도에서 (111)방향의 강한 BZT peak를 관찰할 수 있었다. C-V 측정결과 고온에서 증착된 BZT 박막은 인가하는 전압의 영향을 받는 반면, 낮은 온도에서 증착된 박막은 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었으며, 특히 600 °C에서 증착된 시편의 경우 이력특성을 보였다. 유전손실은 측정주파수 값이 커질수록 큰 값을 나타내었지만, 유전상수는 400 °C에서 100, 500°C에서 150, 600°C에서 250으로 주파수에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다.

#### 참고 문헌

[1] G. Teowee et al., "Effect of Zr/Ti Stoichiometry Ratio on The Ferroelectric Properties of Sol-Gel Derived PZT Films", ISAF, pp. 424-427, 1992.  
 [2] 류정선, 강성준, 윤영섭, "ULSI DRAM 의

Capacitor 절연막용 BST (Barium Strontium Titanate) 박막의 제작과 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회지, Vol.9, No.4, pp.336-343, 1996

[3] M. Grossmann, R. Slowak, S. Hoffmann, H. John and R. Waser, "A Novel Integrated Thin Film Capacitor Realized by a Multilayer Ceramic-Electrode Sandwich Structure", J. Euro. Ceram. Soc., Vol.19, pp.1413-1415, 1999  
 [4] S. Hoffmann and R. Waser, "Dielectric Properties, Leakage Behaviour, and Resistance Degradation of Thin Films of the Solid Solution Series  $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ", Integrat. Ferroelectr., Vol.17, pp.141-152, 1997  
 [5] T. B. Wu, C. M. Wu, and M. L. Chen, "Highly insulative barium zirconate-titanate thin films prepared by rf magnetron sputtering for dynamic random access memory applications", Appl. Phys. Lett., Vol.69, No.18, pp.2659-2661, 1996  
 [6] S. Gijp, L. Winnubst and H. Verweij, "Peroxo-oxalate Preparation of Doped Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., Vol.82, No.5, pp.1175-1180, 1998  
 [7] 김진철, "(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (BST) 박막의 누설전류 및 유전특성 개선", 고려대학교 박사학위 논문, p.32, 1999.12  
 [8] D. Hennings and A. Schnell, "Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in  $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.65, No.11, pp.539-544, 1982  
 [9] 윤종국, 윤순길, "유기 금속 화학 증착법에 의한  $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$  박막의 제조 및 전기적 특성", 한국재료학회지, Vol.5, No.7, pp.816-819, 1995  
 [10] 김경태, 박인길, 이성갑, 이영희, "PZT(10/90)/(90/10)이종층 박막의 강유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 '99 춘계학술대회 논문집, pp.109-112, 1999  
 [11] Ciaran J. Brennan, "Characterization and Modelling of thin-film Ferroelectric capacitors using C-V analysis", Integrat. Ferroelectr., pp.73-84, 1991  
 [12] K. Abe and S. Komatsu, "Epitaxial Growth of SrTiO<sub>3</sub> Films on Pt Electrodes and Their Electrical Properties", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.31 pp.2985-2988, 1992