

## 유기 금속 화학 증착법에 의한 $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 박막의 제조 및 전기적 특성

윤종국·윤순길  
충남대학교 재료공학과

### Preparation and Electrical Properties of $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ Thin Film by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.

Jong-Guk Yoon and Soon-Gil Yoon  
Dept. Of Material Engineering, Chungnam National University  
Daeduk Science Town, Taejon 305-764, Korea.

**초 록** 저압 유기금속 화학 증착법에 의하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에  $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  박막이 제조되었다. 제조된 BST 박막의 결정화도는 증착온도가 증가함에 따라 (100)방향으로 우선 성장하였다. 900°C에서 증착한 BST 박막은 100kHz의 주파수에서 유전상수가 365, 유전손실이 0.052를 나타내었다. 인가전계에 따라 축전용량의 변화가 작은 상유전 특성을 보였으며 0.2MV/cm인가 전계에서 축적 전하 밀도(charge storage density)는 60fC/ $\mu\text{m}^2$ 을, 0.15MV/cm인가 전계 영역에서 누설 전류 밀도(leakage current density)는 20nA/cm<sup>2</sup>을 나타냈다.

**Abstract**  $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates were prepared by LP MOCVD(Low Pressure Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). The crystallinity of BST deposit had a (100) preferred orientation with increasing deposition temperature due to surface diffusion. BST films deposited at 900°C showed a dielectric constant of 365 and a dissipation factor of 0.052 at a frequency of 100kHz. The change of capacitance of the films with applied voltage was small, showing paraelectric properties. BST film deposited at 900°C had a charge storage density of 60 fC/ $\mu\text{m}^2$  at a field of 0.2MV/cm and the leakage current density of 20 nA/cm<sup>2</sup> at a field of 0.15 MV/cm.

### 1. 서 론

반도체 소자의 고집적화가 급속도로 진전됨에 따라 정전용량(capacitance)을 증가시키려는 고유전율을 갖는 강유전체 박막(ferroelectric thin film)에 대한 연구가 최근 활발해지고 있다<sup>1, 2)</sup>. 이들은 박막 제조 기술의 발달에 따라 신뢰성(reliability)있는 강유전체 박막을 제조하게 되면서부터 기억소자, 광전소자, 발진자, IR detector, phase shifter 등에 널리 응용되고 있다. 이들 박막은 bulk 소자에 비해서 낮은 작동전압, 경제적인 공정, nano-level 정도의 복합구조의 잇점을 갖고 있기 때문에 빠른 속도로 작동되는 고밀도, 고집적화 소자의 제조가 가능하게 되었다<sup>3)</sup>.

기존에 사용되는 재료들의 유전율을 높이기 위하여 면적과 두께를 조절하는 단계를 넘어

SrTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 등 물성자체의 유전율을 높이려는 연구가 단계적으로 이루어졌지만 BaTiO<sub>3</sub><sup>4)</sup>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(PZT)<sup>5)</sup>는 천이온도(T<sub>c</sub>)가 상온 이상에 존재하여 상온에서의 적용이 적합하지 않으며 SrTiO<sub>3</sub>는 상온에서 상 유전 특성을 보이나 유전상수가 약 200 정도로 작아서 BaTiO<sub>3</sub>에 SrTiO<sub>3</sub>가 고용되어 있는 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>(BST) 박막화 연구가 집중되고 있다. 그러므로 본 연구에서는 저압 유기금속 화학 증착법을 이용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 BST 박막을 제조하고 그 결정구조와 미세조직 및 전기적 특성을 분석하여 고집적 메모리 소자용 capacitor에 이용하기 위한 기초연구를 수행하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기판은 Ti와 Pt의 두께

가 각각 500 Å과 1500 Å으로 증착된 (100) Si wafer이다. 준비된 기판은 trichloroethylene (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>)으로 30분간, 그리고 acetone, methanol, 증류수로 각각 20분씩 초음파 세척한 후 질소 gas로 표면 불순물을 제거하였다. 반응물로는 Ba(hfa)<sub>2</sub> tet., Sr(hfa)<sub>2</sub> tet., titanium isopropoxide (Ti(O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)를, 반응기체로는 산소(99.999%)를 사용하였다. metal-organic sources 중에 포함되어 있는 flourine이 증착된 박막의 내부에 잔존하여 전기적인 특성에 좋지 않은 영향을 미치므로 deionized water trap을 사용하여, 반응가스인 O<sub>2</sub> gas를 H<sub>2</sub>O에 wetting하여, flourine을 H<sub>2</sub>O중의 H와 반응하여 HF의 형태로 제거하였다는 보고에 따라 증착을 수행하였다<sup>(6)</sup>.

반응로는 수직방식의 저항 가열방식을 사용하였으며, K-type 열전대를 기판에 근접하게 설치하여 온도를 조절하였다. Ba(hfa)<sub>2</sub> tet.와 Sr(hfa)<sub>2</sub> tet.의 휘발온도와 운반가스의 유량은 각각 120°C와 80sccm으로 동일하게 하였으며 Ti(O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>의 휘발온도와 유량은 30°C와 20sccm으로 고정시키고, 4Torr의 반응압력하에서 증착온도는 800°C, 850°C, 900°C로 변화시키면서 3시간동안 실험하였다.

증착층의 결정구조와 미세조직은 X-ray diffractometer (Rigaku, D/MAX-RC, Cu target, Ni filter)와 주사전자 현미경 (HITACHI, S-2350)으로 분석하였다. 박막의 전기 및 유전특성은 증착된 BST 박막 위에 0.3mm 직경의 Pt 상부 전극을 sputtering에 의해 증착하여 MIM(metal-insulator-metal) capacitor 구조를 형성한후, HP 4192A impedance analyzer를 이용하여 Capacitance-Voltage (C-V)와 Capacitance-Frequency (C-F) 특성을 측정하고, HP 4145B Semiconductor Parameter Analyzer를 이용하여 Current-Voltage(I-V) 특성을 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Figure 1은 증착온도의 변화에 따른 BST 박막의 X선 회절(XRD)패턴이다. 기판온도가 850°C이상에서 BST 단일상을 보였으며 기판의 온도가 증가함에 따라 보다 완전한 cubic 상이 형성되고 피크의 강도가 증가하므로 증착층의 우선배향성(preferred orientation) 여부를 확인하기 위하여 Harris Method<sup>(7)</sup>에 의해 증착온도 변화에 따른 Texture Coefficient

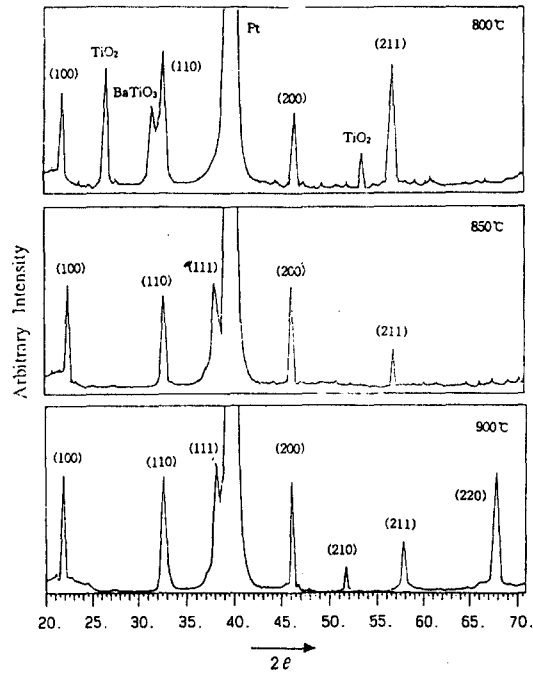


Fig. 1. XRD patterns of BST deposited on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si at 800°C, 850°C, and 900°C

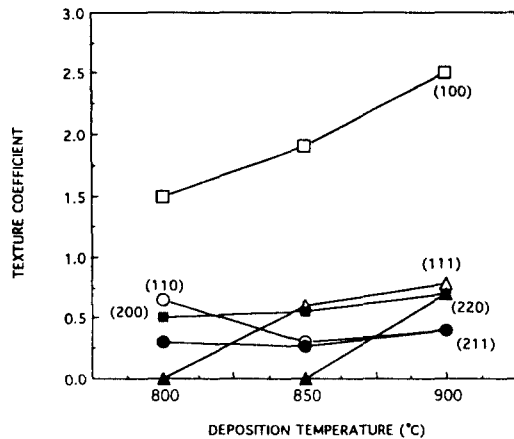


Fig. 2. Texture Coefficient of BST films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si with various deposition temperature.

(TC)를 계산하여 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 TC 값이 1보다 작으면 무질서한 성장을 보이며 1보다 매우 크면 우선 성장을 나타낸다. Harris Method에 의한 TC 값은 다음식에 의해 계산할 수 있다.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I^0(hkl)} \left[ \frac{1}{n} \sum_{hkl} \frac{I(hkl)}{I^0(hkl)} \right]^{-1}$$

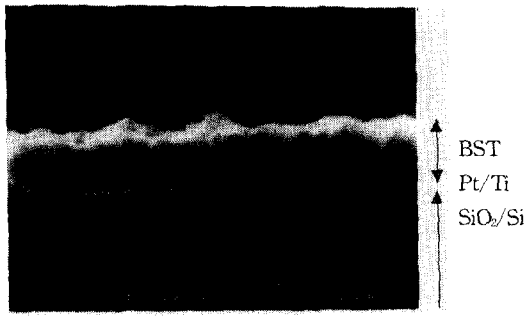


Fig. 3. Cross-sectional image of BST films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si at 900°C

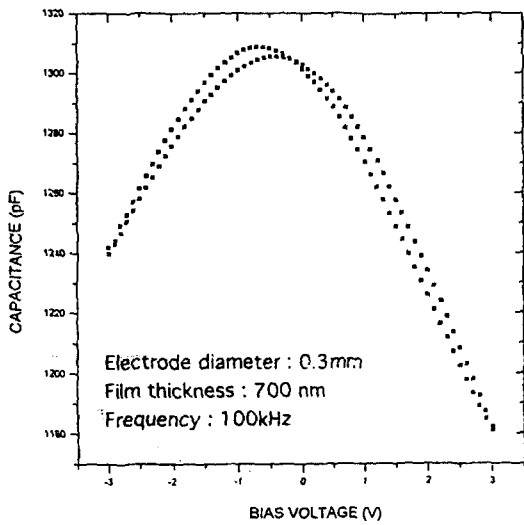


Fig. 4. Capacitance-Voltage characteristics of BST films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si at 900°C

$I^0(hkl)$ 은  $(hkl)$ 면의 표준강도이고,  $I(hkl)$ 은 BST 박막의 XRD 측정 결과 얻어진 강도이며,  $n$ 은 BST 회절 peak들의 수이다. Fig. 2에서 보여준 것처럼 전 온도 범위에 걸쳐 (100) 면에서 1.5에서 2.5의 높은 TC 값을 나타내므로 (100) 면으로 우선 방향으로 성장하였음을 알 수 있고, 온도가 증가함에 따라 표면 확산속도가 증가하여 (100)으로의 결정성이 증가하는 것으로 판단된다. Figure 3은 900°C에서 3시간 증착한 BST 박막의 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 단면 미세 구조이다. 기판에 수직인 방향으로 주상정 구조를 가지며 성장하였고 기판의 하부 전극과도 결합이 양호함을 알 수 있다. Figure 4는 100kHz 주파수 범위에서 인가전압에 따른 정

전용량의 변화를 알아본 것이다. 인가전압이 -3~+3V 범위에서 1200~1300pF로 정전용량의 변화가 비교적 크지 않은 것을 보여준다. 그러나 최대 정전용량을 나타내는 인가전압이 변하였으며 약간의 이력현상을 보이고 있다. 이는 인가전압의 변화에 따른 BST 박막내에 mobile ion들이 존재하여<sup>(8)</sup> 인가전압의 변화에 따른 정전용량의 차이를 생기게 한다. Figure 5는 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 보이고 있다. 1kHz에서 1MHz까지의 주파수 영역에서 367에서 364로 거의 변화가 없으며 유전손실은 100kHz에서 0.052로 약간 높은 값을 나타내는데 이는 Fig. 4의 C-V 특성에서 보여주는 것처럼 박막내부에 존재하는 결함들 (vacancy, mobile ion)이 주파수가 증가함에 따라 유전손실로 나타나기 때문이다<sup>(8)</sup>. Figure 6은 Fig. 4로부터 계산된 축적 전하밀도(charge storage density)의 인가전압에 따라서 나타난 변화를 보이고 있다. 전에 보고된 연구결과<sup>(9)</sup>에 의하면 박막의 P-E 곡선에서 직전적인 상 유전특성을 보이므로 축적전하밀도(Qc)는 다음과 같이 계산되어질 수 있다.

$$Qc = \epsilon_0 \epsilon_r E$$

$\epsilon_0$ 는 진공상태의 유전 상수( $8.854 \times 10^{-12}$ F/m)이고,  $\epsilon_r$ 은 BST 박막의 유전상수이며 E는 인가 전계이다. 계산된 축적전하밀도는 0.2MV/cm의 인가 전계하에서  $60\text{fC}/\mu\text{m}^2$ 를 보인다.

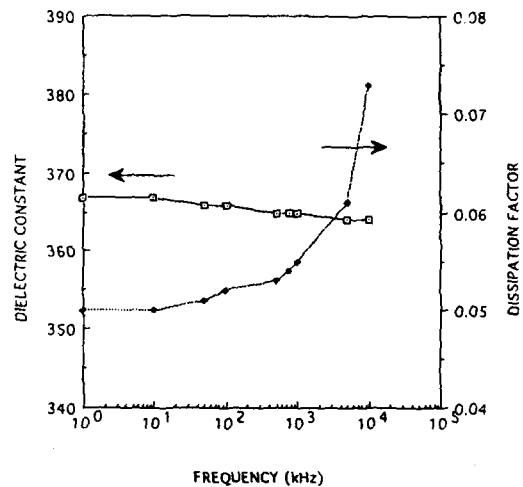


Fig. 5. Dielectric Constant and Dissipation Factor of BST/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si deposited at 900°C

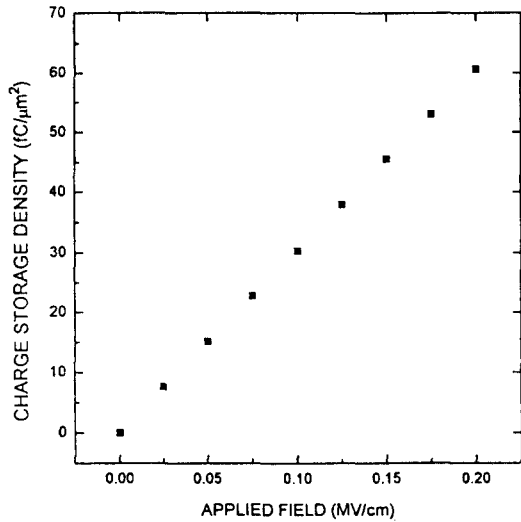


Fig. 6. Charge Storage Density of BST film deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si as a function of applied field

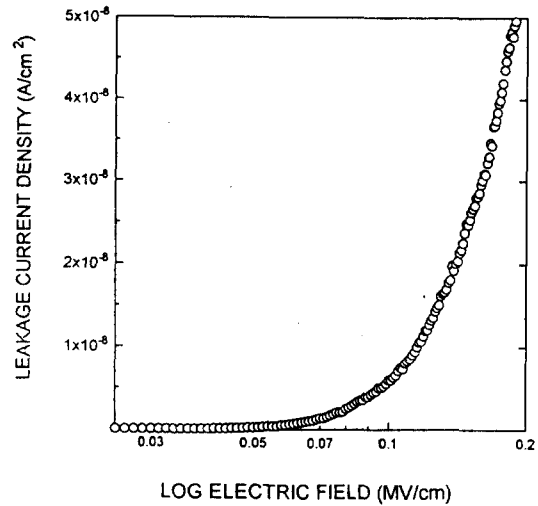


Fig. 7. Leakage Current Density of BST film deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si at 900°C

Figure 7은 증착된 BST 박막의 인가전계에 따른 누설 전류밀도 특성을 보인다. 0.2MV/cm의 전계하에서 50nA/cm<sup>2</sup>의 충분히 낮은 누설전류 특성을 보이고 있다. 0.07MV/cm까지는 거의 직선적으로 증가하는 Ohmic 전도에 의해서 지배되며 그 이상의 전계에서는 급격히 증가되는 현상을 보이고 있다. 이 영역에서의 전도현상은 더 많은 연구가 진행되어야 한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 저압 유기금속 화학 증착법(LP MO CVD)에 의해 (Ba<sub>1-x</sub>, Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 박막을 제조하여 결정구조와 미세조직 그리고 전기적인 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. (Ba<sub>1-x</sub>, Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 박막의 증착온도가 850°C 이상에서 주상정 구조의 단일 결정상을 얻었고, 증착온도가 증가함에 따라 (100) 방향으로 우선 성장하였다.
2. BST 박막의 유전상수와 유전손실은 100kHz 주파수에서 각각 365와 0.052로 나타났고, 0.2MV/cm 전계하에서 축적 전하밀도(charge storage density)와 누설 전류밀도(leakage current density)는 각각 60fC/μm<sup>2</sup>와 50nA/cm<sup>2</sup>를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 94년도 교육부 신소재분야 연구 지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Gene H. Haertling, Cera. Trans, Vol. 25, 1 (1993).
2. C.V Paz, de Araujo and G. W. Talyor, Ferroelectrics, 116, 215(1991).
3. Masanori Okuyama, etc, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24-3, 3(1985).
4. H. Nakazama, H. Yamane and T. Harai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, September(1991) p 2200.
5. J. F. Scott, C.A. Araujo, B. M. Melnick, L. D. Mcmillan, and R. Zuleeg, J. Appl. Phys., 70(1991) 382.
6. L. A. Wills, B. W. Wessels, D. S. Richeson and T. J. Marks, Appl. Phys. Lett., Vol. 60, No. 1, January(1992).
7. C. Barrett and T. B. Massalski, "Structure of Metal", Pergamon Press, Oxford(1980), P204
8. K. Abe and S. Komatsu, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31(1992) p 2985.
9. J.K. Yoon and S.G Yoon, unpublished.