

PE-MOCVD에 의한 SrTiO₃ 박막의 제조 및 전기적 특성에 관한 평가

김남경 · 윤순길

충남대학교 재료공학과
(1995년 11월 15일 접수)

Preparation and Electrical Properties of SrTiO₃ Thin Films by Plasma Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition

Nam kyeong Kim and Soon-Gil Yoon

Dept. of Mater. Eng., Chungnam Nat. Univ., Daeduk Sci. Town, Taejon 305-307, Korea
(Received November 15, 1995)

요 약

플라즈마 화학 증착법으로 Pt/MgO 기판위에 SrTiO₃ (STO) 박막을 제조하였다. 제조된 SrTiO₃ 박막의 결정화도는 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 550°C에서는 SrF₂ 이차상이 사라졌다. 100 kHz에서의 유전상수 및 유전손실은 각각 177 및 0.0195이었다. 인가전계에 따라 축적용량의 미세한 변화로 상유전 특성을 나타냈으며 0.25 MV/cm 전계에서 축적전하밀도(charge storage density)는 40 fC/μm²을, 누설전류밀도(leakage current density)는 3.49×10⁻⁷ A/cm²를 나타냈다.

ABSTRACT

Strontium titanate (SrTiO₃) thin films deposited on Pt/MgO were prepared by Plasma Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition (PE-MOCVD). The crystallinity of SrTiO₃ thin films increased with increasing deposition temperature and SrF₂ second phase disappeared at 550°C. The films showed a dielectric constant of 177 and a dissipation factor of 0.0195 at 100 kHz. The variation of capacitance of the films with applied voltage was small, showing paraelectric properties. The charge storage density and leakage current density were 40 fC/μm² and 3.49×10⁻⁷ A/cm² at 0.25 MV/cm, respectively.

Key words: PE-MOCVD, SrTiO₃, Dielectric constant, Paraelectric thin film, Leakage current, Schottky emission

1. 서 론

반도체 소자의 고집적화가 급속도로 진전됨에 따라 정전용량(capacitance)을 증가시키기 위하여 고유전율을 갖는 강유전체 박막에 대한 연구가 최근 활발해지고 있으며¹⁾, 강유전체 박막은 DRAM 용 capacitor, IR detector, saw device 등 많은 응용성을 가지고 있다. DRAM 분야에서는 지금까지 사용되고 있는 silicon oxide(SiO₂), silicon nitride(Si₃N₄) 또는 SiO₂Si₃N₄ 등으로 고집적화에 따른 충전용량의 증가는 필연적으로 두께의 감소와 복잡한 공정이 요구된다. 그러나 이러한 두께는 이미 물리적인 한계에 도달했으며, 공정에 따른 소자의 신뢰성에도 문제가 커서 새로운 절연막 재료가 필요하게 되었다^{2,3)}.

ULSI DRAM에 사용된 고유전율 재료로 BaTiO₃(BT)⁴⁾,

PbTiO₃(PT)⁵⁾, SrTiO₃(ST)⁶⁻⁹⁾, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 등이 연구되고 있지만 BT, PT 계열은 Curie temperature가 상온 이상에 존재하기 때문에 사용 온도 범위에서 상유전성을 띠는 SrTiO₃에 대한 연구가 진행되고 있다. SrTiO₃는 상온에서 상유전성을 띠며 높은 유전율($\epsilon \sim 300$)¹⁰⁾과 낮은 누설전류의 특성을 나타내며 제조가 비교적 쉽고 구조적으로 안정한 특성을 갖고 고주파 영역에서도 급격한 유전율의 감소가 없는 재료로 알려져 있다.

그러므로 본 연구에서는 타연구자가 SrTiO₃의 source로 사용하지 않는 Sr(hfa)₂(tet)를 사용하여 낮은 온도에서도 증착이 가능한 PE-MOCVD를 이용하여 STO를 제작하고 증착온도에 따른 SrF₂ 이차상이 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제조

기판은 (100) MgO 단결정을 trichloroethylene(C₂HCl₃)으로 30분간, 그리고 acetone, methanol로 각각 20분씩 초음파 세척 후 질소 gas로 표면 불순물을 제거시킨 뒤 DC magnetron sputtering을 이용하여 300°C 온도에서 700 Å의 두께의 Pt를 증착시켜 시편을 준비하였다. MgO 기판위에 Pt를 우선방향으로 생성시키고 그 위에 STO를 우선방향으로 생성시켜 이들이 전기적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 MgO (100) 기판을 사용하였다. 준비되어진 시편을 chamber 내로 장입하였으며 장입된 기판은 chamber 내의 집지 전극 위에 올려놓고 2~3차례 Ar 기체로 purging 후 시편을 가열하였다. 원하는 증착 온도에 이르면 20~30분간 열적 평형상태가 된 후 플라즈마를 발생시켜 플라즈마의 안정화가 이루어졌을 때 반응기체들을 유입하여 증착하였다. 증착이 끝나면 O₂, strontium, titanium의 bellows valve를 잠그고 Ar 기체만으로 플라즈마를 3분간 유지한 후 rf 전원을 끈 다음 chamber를 진공으로 유지한 채 냉각하여 시편을 얻었다. 최근 많은 연구자에 의해 사용되고 있는 Sr(dpm)₂은 200°C가 넘는 높은 vapor 온도와 열적 불안정성 때문에 120°C에서도 안정된 vapor가 되는 Sr(hfa)₂(tet) (tet : C₅HF₆O₂)을 사용하였다. 그러나 Sr(hfa)₂(tet)는 높은 온도(약 700°C)까지도 완전한 분해가 일어나지 않고 박막내에 SrF₂ 이차상이 존재하여^{10,11)} 전기적 특성에 악영향을 미친다. 그러므로 본 연구에서는 증착온도를 낮추면서 SrF₂를 제거할 수 있는 PE-MOCVD를 도입하여

실험하였으며 titanium은 Ti(O-iC₃H₇)₄이 사용되었고 반응 gas는 O₂가 사용되었다. 증착온도는 450~550°C로 50°C 간격으로, rf power는 130 watt로 고정하였다. Sr(hfa)₂(tet)의 vapor 온도와 Ar 운반 gas의 flow rate는 120°C, 80 sccm, Ti(O-iC₃H₇)₄은 30°C, 30 sccm이며 증착시 반응 압력은 2 Torr로 유지하였다. 상세한 증착 조건은 Table 1에 나타냈으며 Fig. 1은 장비의 개략도이다.

2.2. 측정

PE-MOCVD에 의하여 제조된 SrTiO₃ 박막의 결정구조와 미세구조의 분석은 X-ray diffractometer(Rigaku,

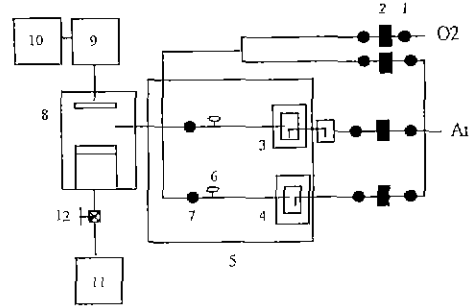


Fig. 1. Schematic diagram of PE MO CVD apparatus. 1. air-operated bellows valve, 2. mass flow controller, 3. Titanium source bubbler, 4. Strontium source bubbler, 5. oil bath, 6. compound gauge, 7. bellows valve, 8. chamber, 9. matching network, 10. rf generator, 11. vacuum system, 12. butterfly valve.

Table 1. Deposition Condition for SrTiO₃ Thin Films

Deposition parameter	Range
Deposition temperature	450~550°C
rf power	130 Watt
Distance between electrodes	3 cm
System pressure	2 torr
Sr(hfa) ₂ tet. bubbling temperature	120°C
Sr gas flow rate	80 sccm
Ti(O-i C ₃ H ₇) ₄ . bubbling temperature	30°C
Ti gas flow rate	30 sccm
O ₂ gas flow rate	200 sccm
Deposition time	2 hour
Substrate	Pt/MgO

hfa: hexafluoroacetylacetonate (C₅HF₆O₂)
tet: tetraglyme

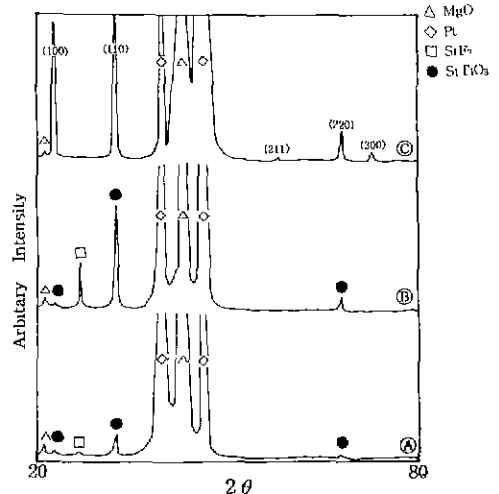


Fig. 2. XRD patterns of SrTiO₃ thin films deposited on Pt/MgO: (A) 450°C, (B) 550°C, (C) 550°C.

Cu target, Ni filter), Scanning Electron Microscope (HITACHI, S-2350)을 사용하였다. 박막의 전기 및 유전특성은 증착된 SrTiO₃ 박막위에 0.6 mm 직경의 Pt 상부 전극을 DC magnetron sputtering에 의해 증착하여 MIM(metal-insulator-metal) capacitor 구조를 형성한 후, HP 4192 impedance analyzer를 이용하여 Capacitance-Voltage(C-V), Capacitance-Frequency(C-F)을 측정하고, HP 4145B Semiconductor parameter Analyzer를 이용하여 Current-Voltage(I-V)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 및 미세구조

Fig. 2는 증착 온도 변화에 따른 XRD 회절 pattern이

다. 증착온도 550°C에서 SrTiO₃ 단일상을 얻었으며, SrF₂ 이차상은 450°C에서 500°C로 증가함에 따라 피크의 강도가 증가하였다가 550°C에서는 사라졌다. 이런 결과는 플라즈마 상태에서 450°C는 SrF₂ 결정화에 필요한 에너지가 부족하지만 500°C에서는 충분한 결정화 에너지가 되며 더 많은 에너지 상태인 550°C에서는 strontium과 fluorine이 나누어지며 결국 얻으려는 SrTiO₃ 단일 결정상이 되었다. 이미 보고된 바에 의하면 SrF₂는 700°C에서 열적으로 분해가 가능하지만^{10,11)} 본 연구에서는 플라즈마 활성화 에너지에 의하여 550°C에서 SrF₂가 분해되었음을 확인하였다. 증착온도가 증가함에 따라서 증착층은 (110) 면으로의 우선 성장함을 보였다 Fig. 3은 각 온도에 따라 2시간 증착한 SrTiO₃ 박막의 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰한 표면과 단면의 미세구조이다.

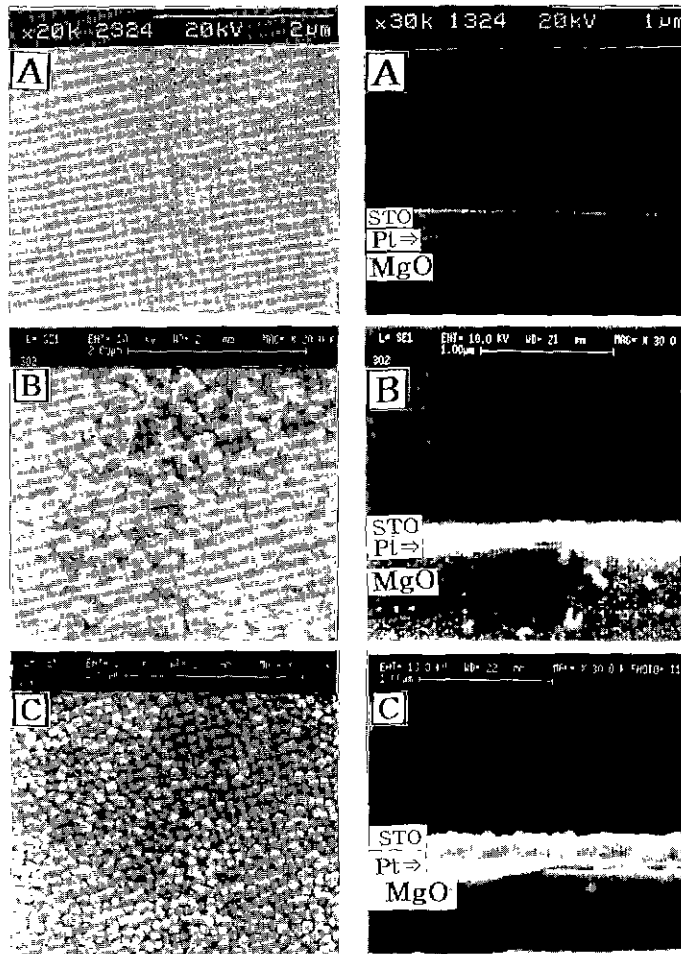


Fig. 3. SEM surface and cross sectional image of SrTiO₃ thin films deposited Pt/MgO; A: 450°C, B: 500°C, C: 550°C.

450°C에서 결정립들은 미세하며 고르게 분포되어 있으나 온도가 증가함에 따라 박막은 균일하며 치밀한 성장이 표면과 단면 사진에서 보인다. 500°C에서 다른 미세구조를 갖는 것은 SrF₂ 이차상이 더욱 뚜렷하게 성장한 것의 결과이며 앞의 XRD pattern과 같은 결과를 나타내고 있다. 전기적인 특성 분석을 위한 하부전극은 산화물과의 계면에서 결합상태는 양호하며 온도가 증가함에 따라서 전극과 산화물과의 결합에는 큰 변화가 보이지 않는다. 550°C에서 증착한 STO 박막의 조성은 Rutherford backscatterinf spectroscopy(RBS)에 의해서 약 Sr/Ti가 0.77였다.

3.2. 전기적인 특성

Fig. 4는 주파수에 따른 유전특성을 온도 변화에 따라 나타낸 것이다. 증착온도를 450, 500, 550°C로 변화시킴에 따라, 유전상수 값은 100 kHz에서 107, 135, 177 증가하고 있으며, 이러한 증가는 이미 형성된 SrTiO₃ 상의 결정화에 의한 것이다. 또한 유전상수는 저주파에서 고주파 영역까지 주파수에 따른 급격한 변화는 없으나, 500°C에서 크게 dispersion이 나타나는 것은 SrF₂가 주된 원인으로 사료되고 있으나 정확한 원인에 대한 해명은 앞으로 연구해야 할 부분이다. Fig. 5는 주파수에 따른 유전손실 값이다. 450°C와 550°C에서 증착시편의 결과는 100 kHz까지 0.02로 낮은 유전손실을 나타내며, 500°C에서 증착시편은 0.7 이상으로 큰 유전손실값을 나타냈다. 이러한 큰 유전손실을 나타내는 것은 박막내부에 존재하는 SrF₂ 이차상이 결합을 증가시킨 결과로 사료되며, 이러한 결과에 의하여 박막내에 존재하는 SrF₂ 이차상은 유전특성에 나쁜 영향을 미친다. 그러나 현재

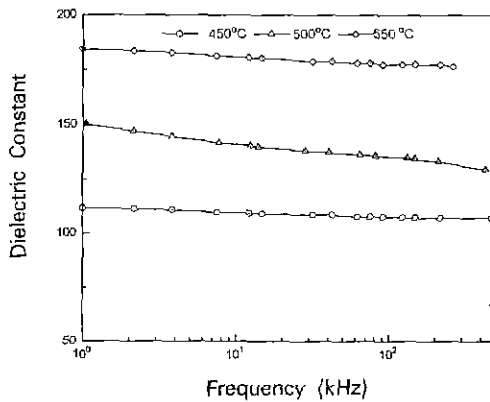


Fig. 4. Dielectric constants of SrTiO₃ thin films as a function of frequency.

까지 Sr(hfa)₂(tet) 시약을 사용하여 전기적인 특성 결과를 보고한 보고서는 없으며, 전기적인 특성에 큰 영향을 미치는 SrF₂가 박막내에 존재하는 문제와 높은 온도에 의한 전극의 안정성의 문제는, 플라즈마를 이용하여 해결할 수 있다. Fig. 6은 capacitance-voltage 특성을 나타낸 결과이다. 각 증착온도에 따라 -3 V ~ +3 V 범위까지 가할 때, 정전용량은 큰 변화가 없는 paraelectric 특성을 나타냈으며 500°C에서 존재하는 SrF₂는 voltage 변화에 따라 영향을 받지 않음을 알 수 있다. Fig. 7은 앞서 얻은 결과로부터의 550°C의 축적 전하밀도이다. 축적전하밀도(Q_c)는 다음과 같이 계산되어질 수 있다.

$$Q_c = \epsilon_0 \epsilon_r E$$

ϵ_0 는 진공상태의 유전상수(8.854×10^{-12} F/m), ϵ_r 은

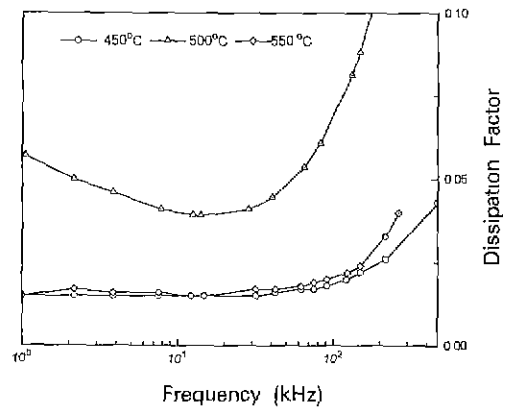


Fig. 5. Dissipation factor of SrTiO₃ thin films as a function of frequency.

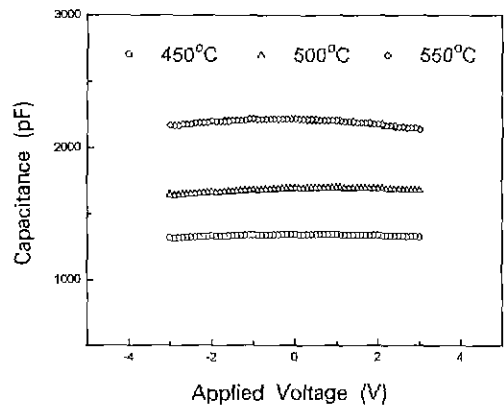


Fig. 6. Capacitance-Voltage characteristics of SrTiO₃ deposited on the Pt/MgO at various deposition temperatures.

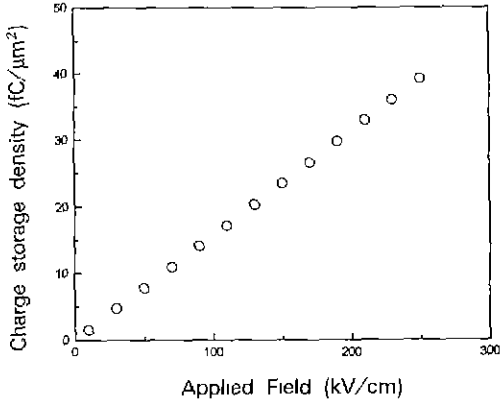


Fig. 7. Charge Storage Density of SrTiO₃ thin films deposited on Pt/MgO.

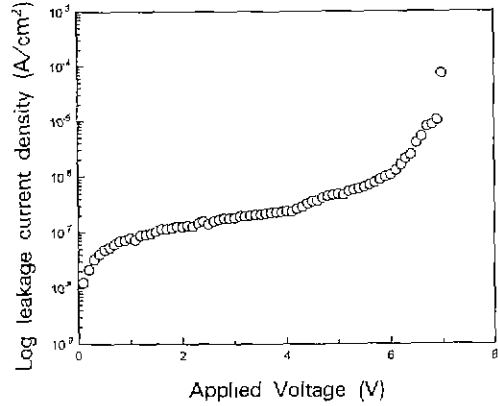


Fig. 9. Current-Voltage characteristics of SrTiO₃ thin films deposited at 550°C.

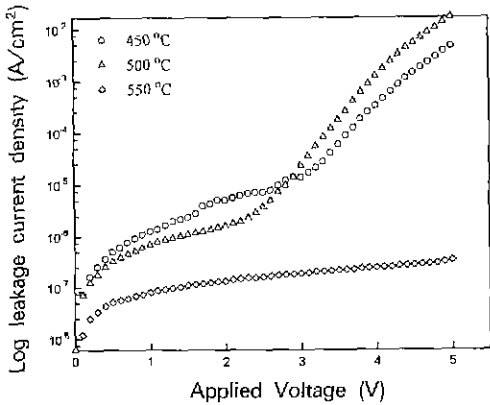


Fig. 8. Current-Voltage characteristics of SrTiO₃ thin films deposited on the Pt/MgO with different deposition temperatures.

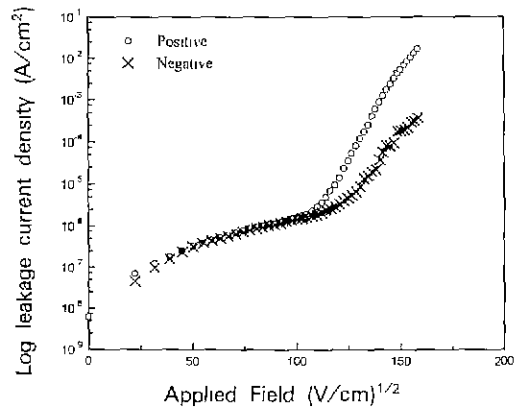


Fig. 10. Log(J_L) vs. $E^{1/2}$ plot of the SrTiO₃ thin films deposited at 500°C.

SrTiO₃ 박막의 유전상수. E는 인가전계이다. 계산된 축적전하밀도는 0.25 MV/cm의 인가전계에서 40 fC/μm²를 보인다.

Fig. 8은 각 증착온도에 따른 박막의 인가 전압(applied voltage)에 의한 누설전류(leakage current) 특성을 나타낸 것이다. 증착온도가 450°C와 500°C 시편의 경우, 인가전압이 3V까지 10⁻⁷에서 10⁻⁶으로 flat 한 영역을 유지하다가, 3V 이후에서는 10⁻²까지 급격한 경사를 가지며 증가하였으며, 550°C에서는 인가전압의 증가에도 불구하고 ~10⁻⁷으로 일정하며 flat(saturated) 한 결과를 보였다. 이러한 특성은 450, 500°C에서는 SrF₂ 이차상과 박막의 내부 결함(산소 공공...) 등에 기인한 큰 누설전류밀도를 나타냈지만, 550°C에서는 strontium과 fluorine의 분해로 SrF₂ 이차상이 제거되었으며, 낮으면서

안정된 누설전류밀도를 보였다. 계속된 인가전압의 증가시 5V 이상에서는 급격하게 증가하는 누설전류밀도 특성을 Fig. 9에서 확인할 수 있다. 이러한 누설전류기구(leakage current mechanism)는 증착박막의 종류, 전극 종류 및 박막 morphology에 따라 변하는 것으로 알려져 있고 현재에도 많은 연구자들이 연구를 진행하고 있다^{12,13}. 누설전류의 전도기구(conduction mechanism)는, barrier 특성인 Schottky emission과 bulk 특성인 Poole-Frenkel emission으로 크게 분류되어지고, 이러한 특성은 인가전계의 1/2승에 비례하는 결과를 나타낸다고 보고되고 있다. Schottky emission은 전극과 산화물과의 일함수(work function)의 차이에 의해 생기는 현상이며, Poole-Frenkel emission은 trap과 결함에 의해 잡혀있던 전자들이 낮은 전계에서는 전도에 참여하지 못하지만, 높은 전계에서 충분히 활성화 되어서 전도에 참여하게

되는 현상이다⁴⁴⁾. 다음 현상을 통해서 Schottky emission과 Poole-Frenkel emission은 극성을 바꾸었을 때, Schottky emission은 barrier 특성으로서, 낮은 전계(low field)에서는 극성 변화에 관계 없이 각각의 누설전류의 값은 일치하지만 높은 전계(high field)에서는 분리되며, 그와 반대로 Poole-Frenkel emission은 bulk 특성으로 낮은 전계에서는 분리되지만 높은 전계 영역에서는 극성 변화에 관계없이 일치되는 특성을 갖는다⁴⁵⁾. SrTiO₃ 박막의 전도기구를 규명키 위해 log(J_s)과 E^{1/2} 관계를 Fig. 10에 나타내었다. Positive는 상부전극(top electrode)에 (+)를 하부전극(bottom electrode)에 (-), negative는 상부전극에 (-)를 하부전극에 (+)으로 전계를 가한 것으로, 낮은 전계에서는 극성에 관계없이 누설전류밀도는 일치하지만, 높은 전계에서는 극성에 의존한다. 이 경우에 top 전극과 bottom 전극이 동일한 Pt 전극일지라도 top과 bottom 전극과의 계면에서의 표면 상태는 매우 다르다. STO 박막은 고온(약 550°C)에서 증착되기 때문에 STO/Pt의 bottom 계면은 높은 온도를 받게 된다. 그러나 top 전극은 상온에서 증착되므로 표면상태는 thermal history에 매우 민감하다⁴⁵⁾. 그러므로 Schottky barrier는 전극의 work function의 차이보다는 surface state 들에 의해 결정된다. 이와 같은 누설전류 결과로부터 500°C에서 증착한 STO 박막의 누설전류의 거동은 Schottky emission에 의해 지배됨을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PE-MOCVD에 의한 SrTiO₃ 박막을 제조하여 결정구조와 미세조직 그리고 전기적인 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착온도가 450°C와 500°C에서는 SrF₂ peak가 존재하며, 550°C에서는 SrF₂가 사라지며 단일 결정상을 얻었다.
2. 100 kHz에서 유전상수와 유전손실은 177, 0.0195를 나타냈으며 0.25 MV/cm 전계하에서 축적전하밀도(charge storage density)는 40 fC/μm²이었으며 0.25 MV/cm 전계하에서 누설전류밀도(leakage current density)는 3.49×10⁻⁷ A/cm²이었다.
3. Pt/MgO 위에 증착된 SrTiO₃ 박막의 전도 특성은 Schottky emission을 나타내었다.

REFERENCES

1. C.V Paz, de Araujo and G.W. Talyor, "A High Perfo-

rmance Piezoelectric Cable," *Ferroelectrics*, **116**, 215 (1991).

2. Al F. Tasch and H. Parker, "Memory Cell and Technology Issueds for 64 and 256 Mbit One-Transistor Cell MOS DRAMs," *proc. IEEE*, **77**(3), (1989).

3. Laureen H. Parker and Al F. Tasch, "Ferroelectric Materials For 64 Mb and 256 Mb DRAMs," *IEEE CIRCUITS AND DEVICES MAGAZINE*, 17-26 (1990).

4. H. Nakazawa, H. Yamane and T. Hara, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of BaTiO₃ Films on MgO (100)," *Jpn. J Appl. Phys.*, **30**(9B), 2200 (1991).

5. J.F Scott, C.A Araujo, B.M. Melnick, L.D. Mcmillan, and R. Zuleeg, "Quantitative Measurement of Space-charge Effects in Lead Zirconate-titanate Memories," *J. Appl. Phys.*, **70**, 382 (1991).

6. W.B. Pennebaker, "RF Sputtered Strontium Titanate Films," *IBM J Res Develop.*, 686-195 November (1969).

7. S. Yamamichi. and T. Sakuma, "SrTiO₃ Thin Film Preparation by Ion Beam Sputtering and Its Dielectric Properties," *Jpn. J Appl. Phys.*, **30**(9B), 2193-2196 (1991).

8. Seung Hee Nam, Neung Ho Cho and Ho Gi Kim, "Characterization of SrTiO₃ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **25**, 727-729 (1992)

9. Kazuhide Abe and Shuichi Komatsu. "Epitaxial Growth of SrTiO₃ Films on Pt Electrodes and Their Electrical Properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2985-2988, **1**(9B), (1992).

10. Jung Zhao, "Organometallic Chemical Vapor Deposition of High Tc Superconducting Films using a Volatile Fluorocarbon-based Precursor," *Appl. Phys. Lett.* **53**(18), (1988).

11. L.A. Wills and B.W. Wessels, "Epitaxial growth of BaTiO₃ Thin Films by Organo-metallic Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1), (1992).

12. J.F. Chang and S.B. Desu, "Effects of Dopants in PZT Films," *J Mater Res.*, **9**(4), (1994).

13. K. Abe and S. Komatsu, "Epitaxial Growth and Dielectric Properties of (Ba_{0.21}, Sr_{0.79})TiO₃ Thin Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5297 (1994).

14. S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices," John Wiley & Sons, New York, 1981

15. X Chen, A.I. Kingon, et al. "Leakage and Interface Engineering in Titanate Thin Films for Non-Volatile Ferroelectric Memory and ULSI Drams," *Integrated Ferroelectrics*, **7**, 291-306 (1995).