

## 비정질 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>층의 도입을 통한 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 특성 향상

백수현, 이공수, 마재평\*, 박치선\*\*

한양대학교 재료공학과, 서울, 133- 791

\*호남대학교 전자공학과, 광주, 506- 090

\*\*한서대학교 전자공학과, 서산, 352- 820

## The improvement in the properties of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> films by the application of amorphous layer

Su-Hyon Paek, Kong-Soo Lee, Jae-Pyoung Mah\* and Chi-Sun Park\*\*

*Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

*\*Department of Electronics, Honam University, Kwangju 506-090, Korea*

*\*\*Department of Electronics, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea*

요 약 RuO<sub>2</sub> 하부전극 상에 형성된 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>[BST] 박막의 물성을 향상시키기 위하여, 비정질 BST층(30, 70 nm)을 RuO<sub>2</sub>와 BST사이에 증착하여 2중 BST 구조를 형성시켰다. 비정질 BST층의 도입을 통해, BST 박막의 평균 입도가 증가하고, 표면 거칠기가 감소하여 전체 BST 박막의 미세구조와 표면 morphology가 단일 BST 박막에 비해 상당한 변화가 발생함을 확인하였다. 30 nm의 비정질층이 적용된 BST박막의 경우, 하부기판의 영향으로부터 비교적 자유로운 미세구조를 갖는 BST 박막이 형성되었다. 2중 BST 박막의 경우 유전상수는 340, 누설전류는  $6.85 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>로서 비정질층을 갖지 않는 단일 BST 박막에 비하여(유전상수: 152, 누설전류:  $1.25 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>) 놀라운 전기적 특성의 향상이 이루어 짐을 확인하였다.

Abstract Amorphous (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> [BST] layer(30, 70 nm) was introduced between crystalline BST and RuO<sub>2</sub> electrode to realize double-layered BST structure in order to improve the properties of BST film. The structure and surface morphology of double-layered BST film were modified

by the application of amorphous BST layer; that is, surface became smoother and grain size increased abruptly. Amorphous layer thicker than 30 nm was effective to hinder the influence of  $\text{RuO}_2$  surface on the structure of as-grown BST films by in-situ process. Dielectric constant of double-layered BST film was improved dramatically from 152 to 340 and leakage current was lowered from  $1.25 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  to  $6.85 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , respectively.

## 1. 서론

(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>[BST]는 차세대 초고집적 dynamic random access memory(DRAM) 소자의 capacitor 물질로 가장 각광을 받고 있는 물질이다. BST는 고유전상수를 나타내며, 비교적 낮은 누설전류 특성을 나타낸다. 특히 Ba/Sr비의 적절한 조절을 통해, 소자의 작동 온도 범위에서 상유전성을 가지므로써, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>[PZT] 등의 강유전체 박막의 fatigue나 aging의 문제들로부터 비교적 자유로울 수 있는 장점을 가진다[1]. BST 박막의 증착방법, 하부전극재료, BST 박막과 하부전극사이의 계면 특성 등, BST 박막과 하부전극물질에 대한 다양한 연구가 행해지고 있다[2-4]. 특히, 이러한 연구들은 주로 noble metals(예: Pt)을 하부전극으로 적용하여 그 특성을 고찰해 왔다. 그러나 최근에 들어 이러한 noble metal 전극의 문제점들, 예를 들어 etching의 어려움이나 고온에서의 hillock 형성 등이[5], 이 지적되면서 산화물 전극( $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SrRuO}_3$  등)을 대체 전극으로 적용하려는 연구들이 활발히 진행중이다[6, 7]. 특히  $\text{RuO}_2$ 는 대표적인 rutile 구조의 산화물 전극으로서 낮은 비저항과 열적, 화학적 안정성 등에 기인하여 전세계적으로 집중적 연구가 되고 있다[8, 9].

본 연구에서는  $\text{RuO}_2$ 를 하부전극으로 적용하여 BST 박막의 물성을 고찰하였다. 특히, 비정질 BST 층을 도입하여 2중 BST 박

막을 형성함으로써, BST 박막의 전기적 특성을 향상시키고자 의도하였다.

## 2. 실험방법

P-type Si 기판 위에 RF magnetron sputtering 방법을 이용하여  $\text{RuO}_2$  하부 전극을 증착하였다. 이때 하부 전극의 두께는 약 100 nm로 유지하였으며, 이전의 실험을 통해 가장 평활한 표면 거칠기를 나타내었던  $\text{O}_2/\text{Ar}=1/9$ 의 조건을 택하였다[10].

위의 과정을 통해 얻어진  $\text{RuO}_2$  하부 전극 상에 비정질 BST층(30, 70 nm)을 60°C에서 증착시킨 후, in-situ 방법으로 550°C에서 상부 BST층(약 150 nm)을  $\alpha$ -BST/ $\text{RuO}_2$  위에 증착하여, 2중 BST 박막 구조를 형성하였다(Fig. 1). BST 박막 증착전, chamber는  $4 \times 10^{-6}$  torr이하로 pumping되

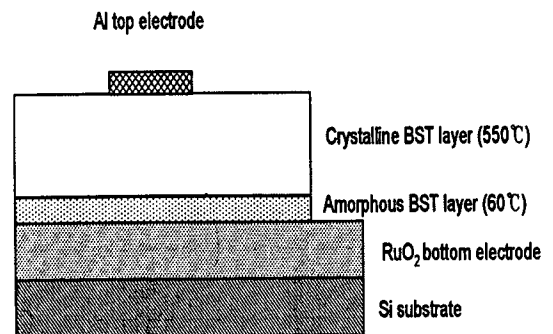


Fig. 1. Schematic drawing of double-layered BST film.

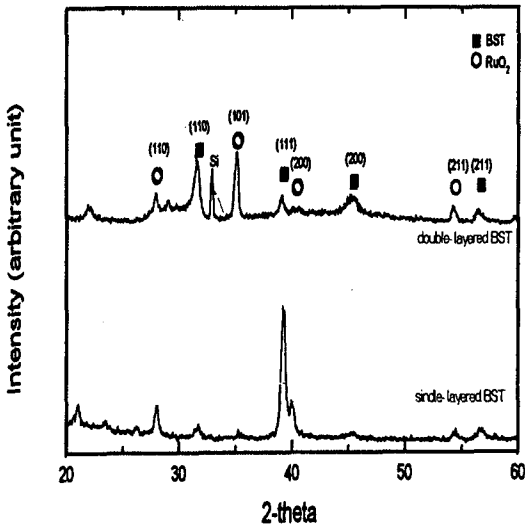


Fig. 2. XRD spectra of single- and double-layered BST thin films deposited on RuO<sub>2</sub> electrode.

었다. 각 BST 층은 (Ba/Sr)/Ti=1.025인 BST 분말 target을 이용하여, RF magnetron sputtering 방법으로 증착되었으며, 이때의 증착 조건을 Table 1에 나타내었다.

박막의 결정성과 상형성 정도를 고찰하기 위하여 X선 회절법(Cu-K $\alpha$  radiation)을 실시하였으며, 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 RuO<sub>2</sub>와 BST 박막의 표면 morphology 및 미세구조, 두께 등을 관찰하였다. Al 상부 전극을 thermal evaporation으로 증착하여 Al/BST/RuO<sub>2</sub>의 metal/insulator/metal 구조의

MIM capacitor를 형성시켜 전기적 특성을 분석하였다. 이때, 직경 100  $\mu$ m의 패턴된 mask를 이용하여 Al dot를 형성시켰다. HP4280A 1 MHz C meter/CV Plotter를 이용하여 유전특성을, HP4145B Semiconductor Parameter Analyzer를 이용하여 누설전류특성을 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 상형성 및 미세구조

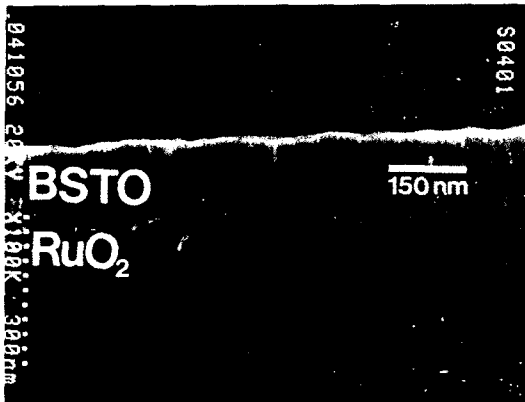
비정질 BST층을 적용한 2중 BST 박막의 결정성과 상형성을 단일 BST 박막과 비교하였다(Fig. 2). 두 박막 모두 BST의 (110), (111), (200), (211) peak을 나타내어 perovskite 구조의 BST 박막이 형성되었음을 알 수 있다. 30 nm 두께의 비정질층을 도입하면서 BST의 (111)의 intensity가 감소하고 (110)의 intensity가 증가하였는데, 이는 비정질층이 상부 BST 박막의 상형성시(550  $^{\circ}$ C) 핵생성 site로 작용하므로서 2중 BST 박막의 결정성이 단일 BST 박막과는 다른 경향을 나타내는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 BST 박막에 대한 단면 주사 현미경 image를 나타낸다. 단일 BST 박막의 경우 Fig. 3(a)], RuO<sub>2</sub> 하부전극과 BST 박막이 주상정의 형태로 치밀하게 자라난 것을 관찰할 수 있

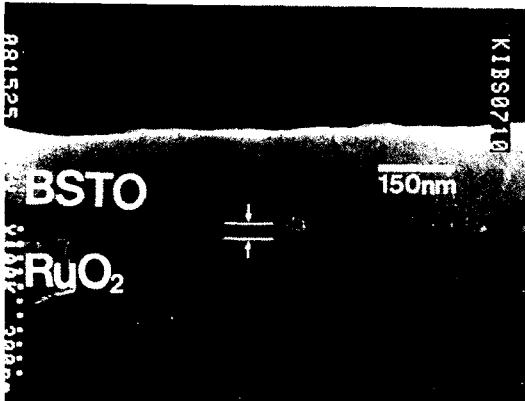
Table 1

The deposition conditions of BES films

	Amorphous BST films	Crystalline BST films
Deposition temperature	60 $^{\circ}$ C	550 $^{\circ}$ C
Deposition perssure	$1.0 \times 10^{-2}$ torr	$1.0 \times 10^{-2}$ torr
Sputtering gas	O <sub>2</sub> / Ar = 5/5	O <sub>2</sub> / Ar = 5/5
Target	3 inch	3 inch
RF power	130 W	130 W



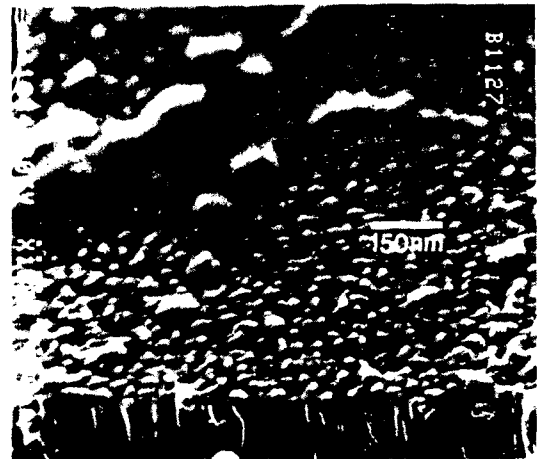
(a) single-layered BST film,



(b) double-layered BST film.

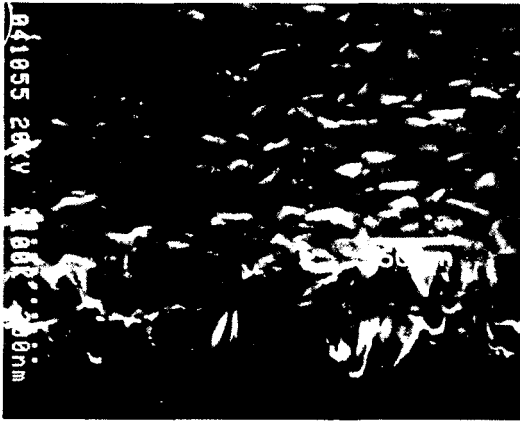
Fig. 3. Cross-sectional SEM images of BST/  
RuO<sub>2</sub> films.

다. 이는 BST 박막의 증착시 주상정의 구조를 갖는 RuO<sub>2</sub> 하부기판이 BST의 핵생성 site로 작용하므로서, as-grown BST 박막이 하부기판의 미세구조와 유사한 주상정의 구조를 가지게 되었음을 암시한다. Fig. 3(b)에 2중 BST 박막의 image를 나타내었는데, 하부전극과 상부 BST 층 사이에 circular 형태의 결정립을 가진 영역이 존재함을 확인하였다. 이 영역은 최초 비정질 BST층에 해당하는 것으로서, 상부 BST층의 증착시(550°C) 발생하는 열처리 효과에 의해 비정질층의 결정화가 발생하였음을 의미한다. 550°C에서 증착된 단일 BST 박막과는 달리,

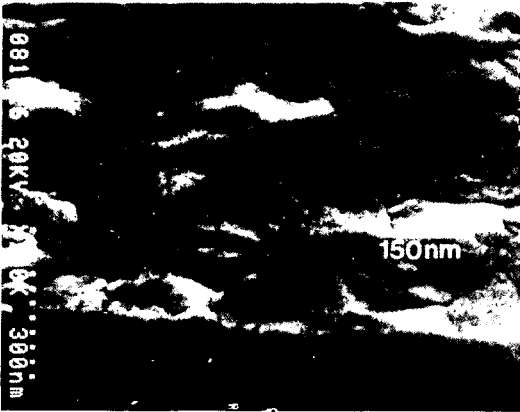
Fig. 4. SEM image of RuO<sub>2</sub> surface after removing BST layer.

RuO<sub>2</sub> 하부기판의 표면 뿐만 아니라 비정질층 내부의 어느 곳에서나 핵생성이 발생할 수 있기 때문에, 열처리 효과에 의해 비정질층이 결정화되면서 주상정이 아닌 circular 형태의 미세구조를 갖게 된다.

BST 박막의 표면 morphology 고찰을 위해 동일 시편에 대한 표면 image를 관찰하였다 (Fig. 5). Fig. 5(a)는 단일 BST 박막의 표면을 나타내는데, 작은 결정립으로 이루어져 있으며 각 결정립이 facet한 표면 morphology를 가지므로서 RuO<sub>2</sub> 하부전극의 표면(Fig. 4)과 매우 유사함을 알 수 있다. 이는, 위에서 언급한 바와 같이, as-grown BST 박막의 morphology가 RuO<sub>2</sub> 하부전극의 영향을 받는다는 것을 다시 한번 입증한다. 이에 비해, 2중 BST 박막의 표면은 결정립의 조대화가 두드러지고 매우 평활한 표면 morphology를 나타낸다[ Fig. 5 (b)]. 즉, 비정질 BST층의 존재에 의해 550°C에서 형성된 BST 박막의 표면이 하부기판의 영향으로부터 상당히 자유롭게 되고, BST 결정립의 성장을 촉진시켜 평활한 표면을 가진, 조대화된 BST 결정립을 나타내는 것으로 판단된다.



(a) single-layered BST film,

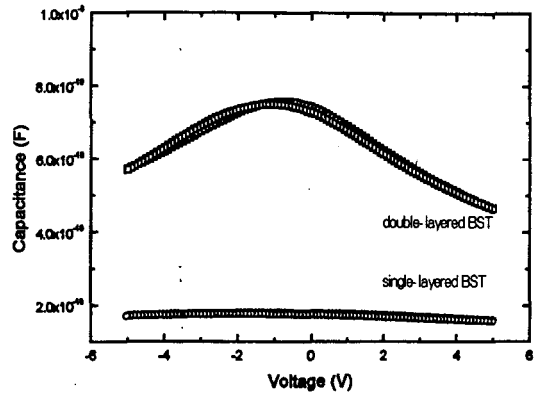
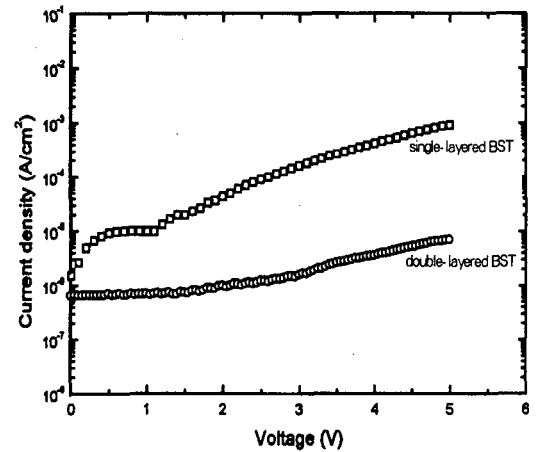


(b) double-layered BST film.

Fig. 5. Planar SEM images of BST/RuO<sub>2</sub> films.

### 3.2. 전기적 성질

BST 박막의 C-V plot이 Fig. 6에 나타나 있다. C-V plot에서, 약간의 hysteresis 경향을 나타내고 있는데 이는 유전체/전극 계면에 존재하는 interface states에 의한 carrier의 trap과 detrapping 현상에 기인하는 것으로서 [11], 증착된 BST 박막이 강유전성을 나타낸다고 보다는, 단일 BST 박막과 2중 BST 박막 모두 상유전성을 띄는 것으로 판단된다.

Fig. 6. C-V plot of BST/RuO<sub>2</sub> films.Fig. 7. Leakage current characteristics of BST/RuO<sub>2</sub> films.

최대 capacitance에서 계산된 유전상수는 단일 BST 박막의 경우 152, 2중 BST 박막은 340을 나타내어 BST 박막의 유전특성이 극적으로 향상되었음을 확인하였다. Fig. 5에서 확인한 바와 같은, 비정질층의 도입을 통한 2중 BST 박막의 결정립 조대화는 미세구조상의 결함으로 작용하는 결정립계의 부피를 감소시킴으로서, BST 박막의 결정성이 향상되어 이에 따라 유전특성의 개선이 발생한다.

Fig. 7은 BST 박막의 전압-누설전류 특성을 나타낸다. 비정질층의 포함한 2중 BST 박

막이 단일 BST 박막에 비해, 높은 전압범위까지 안정된 누설전류값을 나타내고 있음을 알 수 있다. Positive 1.5 V에서 측정된 누설전류는  $6.85 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>로서 단일 BST 박막 ( $1.25 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>)에 비해 1 order 이상 감소하였음을 확인하였다. 이러한 누설전류의 감소 역시 BST 결정립 조대화에 따른, 누설전류의 용이한 경로로 작용할 수 있는, 결정립계의 부피 감소가 한 원인인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

비정질 BST층의 도입을 통한 2중 BST 박막의 미세구조적, 전기적 특성을 고찰하였다. 비정질층은 상부 BST 박막 증착시(550°C) 결정화가 이루어졌으며, circular 형태의 결정립으로 변화하였다. 비정질층의 적용을 통해, BST 박막의 미세구조에 대한 RuO<sub>2</sub> 하부전극의 영향을 상당히 배제시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 조대화된 결정립과 평활한 표면을 가진 BST 박막을 얻을 수 있었다. 결정립 조대화에 의한 결정립계의 부피감소에 기인하여 유전상수는 340, 누설전류는  $6.85 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>를 나타내어, 단일 BST 박막에 비하여(유전상수:152, 누설전류: $1.25 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>), BST 박막의 전기적 특성이 향상되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1997 학년도 한양대학교 교내연구비의 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] T. Kawahara, M. Yamamuka, T. Makita, J. Naka, A. Yuuki, N. Mikami and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5129.
- [2] S.C. Sun and M.S. Tsai, 1997 International Electron Devices Meeting (1997) 253.
- [3] M. Izuha, K. Abe and N. Fukushima, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5866.
- [4] S.H. Paek, J.W. Won, K.S. Lee, J.S. Choi and C.S. Park, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 5757.
- [5] H.N. Al-Shareef, K.D. Gifford, P.D. Hren, S.H. Rou, O. Auciello and A.I. Kingon, Proc. 4th Intr. Symp. Integrated Ferroelectrics, Monterey (1992) 187.
- [6] Q.X. Jia, A.T. Findikoglu, R. Zhou, S.R. Foltyn and X.D. Wu, Proc. 8th Intr. Symp. Integrated Ferroelectrics, Tempe, Arizona, USA 14 (1997) 167.
- [7] T.S. Chen, V. Balu, B. Jiang, S. Kuah, J.C. Lee, P. Chu, R.E. Jones, P. Zurcher, D.J. Taylor and S. Gillespie, Proc. 8th Intr. Symp. Integrated Ferroelectrics, Tempe, Arizona, USA 16 (1997) 191.
- [8] L. Jursin-Elbaum and M. Wittmer, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2610.
- [9] W. Pan and S.B. Desu, J. Vac. Sci. Technol. B12 (1994) 3208.
- [10] D.K. Choi, J.Y. Choi, J.H. Won and S.H. Paek, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 433 (1996) 45.
- [11] D.H. Kwak, B.T. Jang, S.Y. Cha, S.H. Lee, H.C. Lee and B.G. Yu, Proc. 8th Intr. Symp. Integrated Ferroelectrics, Tempe, Arizona, USA 13 (1997) 121.