

PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ 확산시킨 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 박막의 유전물성에 관한 연구

김진철 · 진병태* · 박원모 · 남 산 · 김명호* · 변재동

고려대학교 재료공학과

*창원대학교 세라믹공학과

(1998년 1월 23일 접수)

A Study on the Dielectric Properties of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ Thin Films Diffused with PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ Layer

Jin-Cheol Kim, Byung-Tae Jin*, Won-Mo Park,
Sahn Nahm, Myong-Ho Kim* and Jae-Dong Byun

Department of Materials Science and Engineering,

Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Department of Ceramic Science and Engineering,

Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

(Received January 23, 1998)

요 약

RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 증착한 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃(BST) 박막위에 PbO-Bi₂O₃-B₂O₃(PBB) 혼합물을 증착한 후 650°C에서 열처리하여 박막 내부로 확산시킨 박막의 유전 특성을 조사하였다. TEM-EDS 분석 결과 열처리한 BST 박막내에 PBB 혼합물이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 전류-전압 특성평가 결과 PBB를 증착하여 열처리한 시편의 누설전류는 1.25V에서 1.0~3.3×10⁻⁷ A/cm²로 BST(9.9×10⁻⁶ A/cm²)에 비해 현저히 감소 하였다. 특히 PBB 산화물을 5분 증착하여 열처리 한 시편의 유전상수는 533으로 증가 하였다. 또한 I-V와 C-V 특성평가에 의하면 절연성 PBB를 증착하여 열처리한 시편의 유전특성이 BST의 유전특성에 비해 향상되는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The amorphous PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ (PBB) layer was deposited on the Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ (BST) film using r.f magnetron sputtering and diffused throughout the film after the annealing at 650°C. The effect of PBB phase on the dielectric properties of the BST film was investigated. The PBB phase in BST film was identified by an energy dispersive spectroscopy (EDS). Dielectric properties of BST film were significantly improved after the diffusion of the PBB. The leakage current density of the BST film was 9.9×10⁻⁶ A/cm² and BST film with PBB was 1.0~3.3×10⁻⁷ A/cm² at 1.25 V and the dielectric constant of BST film with PBB was increased to 533 at zero voltage. From these I-V and C-V characteristics, the formation of insulating metal oxide in the ferroelectric thin film also improved the dielectric properties of the film.

Key words : BST thin film, RF magnetron sputtering, Diffusion, Dielectric property, GBBL

1. 서 론

높은 유전율을 가지는 강유전체는 256Mb 이상의 ULSI DRAM capacitor로 이용될 수 있다.¹⁾ 그러나 실제 소자에 적용하기 위해서는 동작 전압에서 낮은 누설 전류와 높은 유전율을 유지하여야 한다. 이러한 고유전율 재료중 (Ba,Sr)TiO₃ (BST)는 상온에서 상유전상으로 존재하며 유전율도 온도에 따라 거의 변화가 없어서

DRAM capacitor로 응용될 수 있으나 높은 누설전류값을 가지는 문제가 있다. 누설전류는 일단 저장된 전하를 감소시키기 때문에 누설전류를 낮추는 것은 capacitor의 동작에 매우 중요하다. BST 박막의 누설전류 특성에 영향을 미치는 요인들 중에서 주상모양의 결정립이 박막의 누설전류를 증가시키는 것으로 알려져 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위하여 저온에서 증착한 박막을 열처리하여 누설전류를 낮출 수 있었지만 유전율이 감소

하는 단점이 있다.²¹ 따라서 BST 박막의 유전특성을 향상시킬 수 있는 새로운 방법이 필요하다.

Grain boundary barrier layer(GBBL) capacitor는 비정질의 산화물을 결정립계에 확산시켜 시편의 비저항 및 유전율을 증가시킨 capacitor이다.²¹ 따라서 유전체 박막의 결정립계에 GBBL capacitor에 사용되는 비정질의 산화물을 형성시키면 박막의 유전특성을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구의 목적은 박막의 결정립계에 절연층을 형성시켜 박막의 유전을 및 비저항을 증가시키는데 있다.

본 연구에서는 전류의 흐름을 차단할 수 있는 산화물로 기존의 GBBL capacitor에 이용된 $PbO-Bi_2O_3-B_2O_3$ (PBB) 혼합물을 BST 박막위에 증착한 후 열처리 공정을 통하여 BST 박막내의 결정립계에 미세균열에 확산시켜 $PbO-Bi_2O_3-B_2O_3$ (PBB) 혼합물이 BST 박막의 전류-전압 특성 및 유전특성에 어떤 영향을 미치는가를 조사하였다.

2. 실험방법

50 nm의 BST 박막을 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ target를 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터로 650°C에서 Pt/SiO₂/Si (100) 기판위에 증착한 후 결정화하기 위해 750°C에서 30분간 대기중에서 열처리하였다. BST 박막 증착시 Ar:O₂비는 55:45였으며 증착시 압력은 5 mtorr 였다. PBB층은 자체 제작한 절연물 powder target을 이용하여 상온에서 BST 박막위에 증착하였다. PBB target은 PbO, Bi₂O₃ 및 B₂O₃를 중량비로 10:9:1로 혼합하여 녹인 후 급냉시켜서 얻은 분말을 성형하여 제작하였다. 증착시 Ar:O₂ 비는 3:2였으며 증착시 압력은 1.9 mtorr였다. PBB 층의 두께를 조절하기 위하여 증착시간을 1~5분으로 달리하였다. 증착된 PBB층을 BST 박막내로 확산시키기 위해 650°C에서 20분간 열처리하였다. 박막의 결정 구조를 알아보기 위해 glancing incident angle X-ray diffractometer(GIXRD)를 이용하였으며 미세구조는 고분해능 투과전자 현미경(HRTEM)으로 관찰하였다. 또한 박막내에 존재하는 PBB 성분을 검출하기 위하여 TEM-EDS 분석을 수행하였다. 박막의 정전용량과 전류-전압 특성을 알아보기 위해 직경이 0.5 mm인 Pt 상부전극을 증착하였다. 정전용량은 HP 4284A LCR meter, 그리고 전류-전압 특성은 HP 4156A Semiconductor Parameter Analyzer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막의 구조

Fig. 1은 BST 박막과 PBB 혼합물을 증착하여 650°C에서 열처리한 박막의 X선 회절분석 결과이다. BST 박

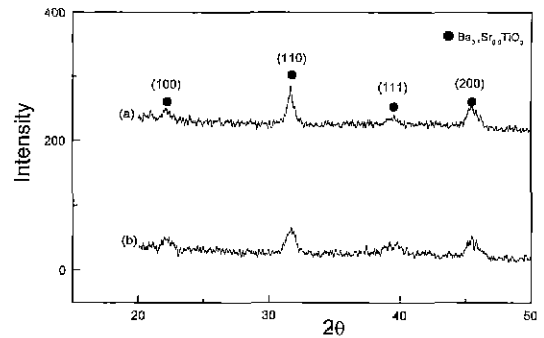


Fig. 1. Glancing incident angle X-ray diffraction patterns of (a) BST film and (b) BST film diffused with PBB.

막의 구조는 cubic perovskite라는 것을 알 수 있으며 PBB를 BST 박막내로 확산시킨 시료에서도 박막의 구조가 변하지 않고 유지됨을 알 수 있다. BST 박막 위에 증착한 PBB 층의 형성과 증착속도를 알아보기 위해 TEM 분석을 하였다. Fig. 2(a)는 PBB를 BST 박막 위에 5분동안 증착한 시편의 TEM 사진이다. 여기서 상부의 Pt는 TEM 시료 제작시 사용되는 epoxy로부터

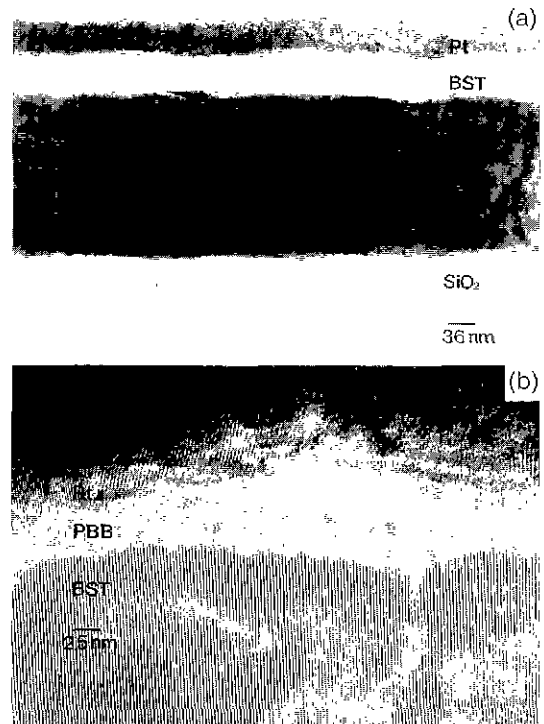


Fig. 2. (a) TEM bright field image and (b) HRTEM image of BST film after the deposition of amorphous PBB layer on the BST.

PBB 층을 구별하기 위하여 증착하였다. 그림에서 알 수 있듯이 BST 박막이 Pt 하부전극위에 균일하게 증착되어 있으며 BST 박막의 두께는 약 50 nm이었다. PBB 층이 잘 증착되었는지 확인하기 위하여 BST와 상부 Pt 사이의 계면을 고분해능 TEM을 이용하여 분석하였다(Fig. 2(b)). PBB 층이 약 5 nm인 것을 알 수 있었으며 증착 속도는 1 nm/min이었다. 열처리 과정을 거친 후 PBB층이 BST 박막내로 확산하였는지 알아보기 위하여 TEM-EDS 분석을 수행하였다(Fig.3(a)). EDS 분석 결과 BST 박막내에서 PBB의 성분인 Pb, Bi 등이 검출되었다(Fig.3(b)), 그러므로 열처리 후 BST 박막내로 PBB 층이 확산되었다는 것을 알 수 있다. 그러나 BST 박막이 매우 얇기 때문에 PBB 층이 정확히 어디에 형성되었는지는 알 수 없었다. 하지만 이전의 GBBL capacitor에 대한 연구 결과에 의하면 PBB 층이 결정립계를 따라 확산

하여 결정립계에 형성될 것으로 생각된다.^{4,7)}

3.2. 전류-전압특성 및 유전특성

Fig. 4는 BST 박막과 PBB 층을 1, 2, 5분 증착하여 650°C에서 20분간 열처리한 시편의 누설전류를 비교한 것이다. BST 박막의 경우 누설전류밀도가 1.25 V에서 9.9×10^{-6} A/cm²이었다. PBB를 1분 증착한 경우 누설전류가 1.25 V에서 1.0×10^{-7} A/cm²이며 2분 증착한 경우 1.3×10^{-7} A/cm²로 PBB를 확산하지 않은 BST에 비해 현저히 감소하였다. 특히 2분동안 PBB를 증착한 시편의 누설전류는 2.5 V까지 10^{-7} A/cm² 범위를 유지하였다. PBB를 5분 동안 증착하고 열처리한 시편의 누설전류는 3.3×10^{-7} A/cm²이었다. 위 결과에서 알 수 있듯이 PBB를 증착하여 열처리한 시편의 누설전류 특성이 PBB를 확산하지 않은 BST에 비해 향상되는 것을 알 수 있다.

한편 이러한 누설전류 특성의 향상이 PBB가 박막의 결정립계나 결함에 확산된 것에 기인하는지 단지 재열처리에 의한 것인지 확인하기 위하여 BST 박막을 650°C에서 재열처리하여 전류-전압 특성을 조사하였다. 650°C에서 재열처리한 BST 박막의 전류-전압 특성은 PBB 층을 확산시키지 않은 BST 박막의 전류-전압 특성과 거의 유사한 것을 알 수 있다(Fig. 5). 따라서 PBB를 증착하여 열처리한 박막의 누설전류 특성이 향상되는 것은 열처리에 의한 것이 아니라고 생각된다. 또한 BST 박막 표면에 PBB 층이 잔류하여 누설전류 특성을 향상시키는 지를 알아보기 위하여 PBB를 증착하여 열처리 과정을 거친 것과 그렇지 않은 것의 유전율을 조사하였다. PBB를 증착하고 열처리 과정을 거치지 않은 박막의 유전율은 약 110정도였으며 열처리를 거친 시편의 유전율은 BST와 비슷하거나 증가하였다. PBB 층이 표

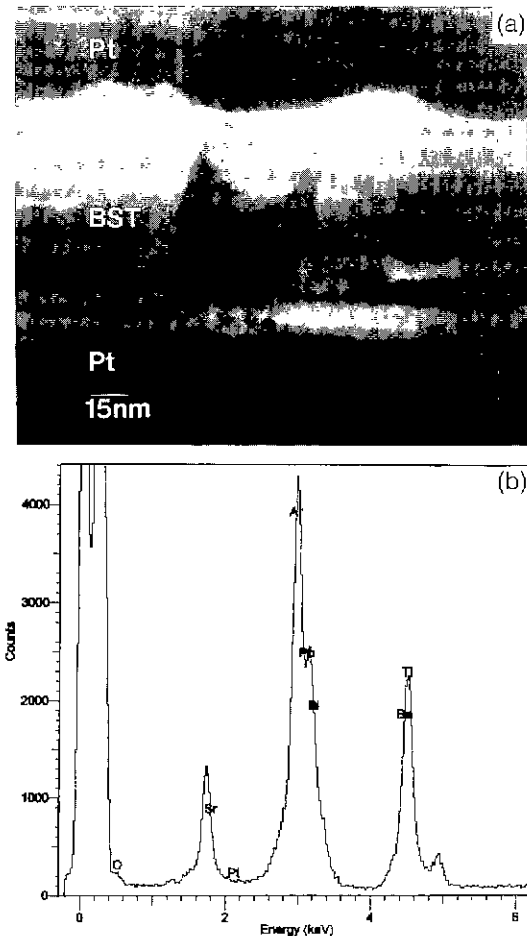


Fig. 3. (a) TEM bright field image of BST film after the diffusion of PBB and (b) EDS spectrum taken from the area shown in Fig. 3(a).

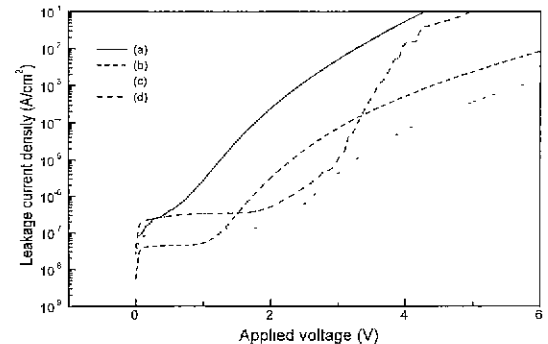


Fig. 4. I-V characteristics of BST film (a) annealed at 750°C 30 min and deposited with PBB for (b) 1 min, (c) 2 min and (d) 5 min at room temperature and annealed 650°C for 20 min to diffuse PBB.

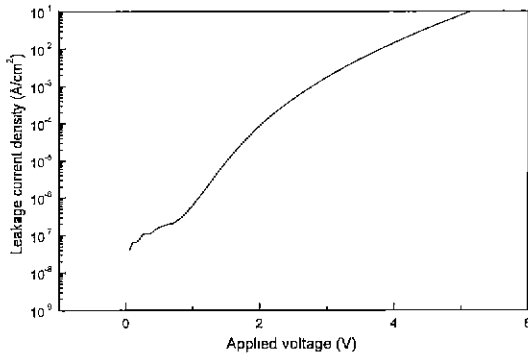


Fig. 5. I-V characteristics of BST film reannealed at 650°C 20 min

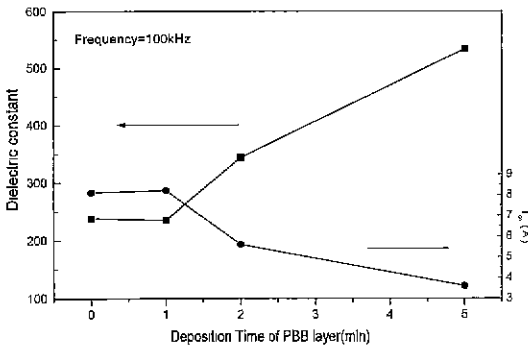


Fig. 6. Variation of dielectric constant and T_{ox} of BST film with deposition time of PBB layer.

면에 남아있다면 유전율이 현저히 감소하므로 열처리 후에 PBB 층이 BST 표면에 남아있지 않는 것으로 생각된다. 그러므로, PBB를 확산시킨 BST 박막의 누설전류 특성의 향상은 재열처리나 BST 박막 표면에 PBB 층의 잔류에 의한 것이 아니라 BST 박막에 확산된 PBB에 의한 것으로 생각되어진다.

Fig. 6은 PBB의 증착시간에 따른 박막의 유전율 및 SiO_2 환산 두께(T_{ox})를 나타낸 것이다. BST 박막의 유전율은 238 이었고, PBB를 1분 그리고 2분 증착한 시편의 유전율은 각각 235, 344 였다. 특히 PBB를 5분 동안 증착한 시편의 유전율은 533, T_{ox} 는 0.36 nm 이었다. 그리고 시편의 유전손실은 모두 5% 미만이었다. PBB를 박막내로 확산시킨 시편의 유전율이 BST에 비해 증가하는 것은 유전율이 매우 낮은 결정립계에 입계보다 높은 유전율을 가진 PBB가 확산하여 일어나는 것으로 고려될 수 있으나 이를 규명하기 위해서는 보다 체계적인 연구가 필요한 것으로 생각된다.

4. 결 론

BST 박막위에 $PbO-Bi_2O_3-B_2O_3$ (PBB) 혼합물을 증착한 후 후속 열처리하여 확산시킨 박막의 유전특성에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

TEM 분석에 의하면 BST 표면에 증착한 PBB 층이 BST 박막과 잘 구분되어 형성되었으며 PBB의 증착속도는 1 nm/min이었다. TEM-EDS분석 결과 PBB가 열처리에 의해 BST 박막내로 확산되어 들어감을 알 수 있었다. 전류-전압 특성평가 결과 PBB를 증착하여 열처리한 모든 시편의 누설전류는 1.25 V에서 $1.0 \sim 3.3 \times 10^{-7}$ A/cm²로 BST 박막(9.9×10^{-6} A/cm²)에 비해 향상되었다. PBB를 증착하여 650°C에서 20분간 열처리한 박막의 유전율은 PBB의 두께가 두꺼울수록 증가하였으며 특히 PBB를 5분동안 증착하여 열처리한 시편의 유전율은 533, T_{ox} 는 3.6 Å이었다. 이것은 PBB가 박막내의 누설전류 경로인 결정립계 및 미세균열에 확산되어 결정립계에 절연층을 형성하여 BST 박막의 유전특성 및 저항을 증가시킨 것에 기인된다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Watanabe, H. Aoki, S. Ohya, Y. Miyasaka and T. Kikkawa, "A Stack Capacitor with $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ for 256M DRAM." *IEDM, Technical Digest*, **91**, 823 (1991).
2. P. Bhattacharya, K. Park and Y. Nishioka, "Control of Grain Structure of Laser-Deposited $(Ba,Sr)TiO_3$ Films to Reduce Leakage Current," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5231-5234 (1994).
3. H. D. Park and D. A. Payne, "Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics," pp 242 in *Advance in Ceramics*, Vol. 1, Ed. by L.M. Levinson, American Ceramics Society, Columbus, Oh, 1981.
4. 유인규, 김윤호, 김효태, 변제동, "WO₃를 첨가한 SrTiO₃의 전기적 성질에 미치는 결정립계의 영향," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(1), 35-40 (1996).
5. M. Fujimoto and W. David Kingery, "Microstructure of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), 169-173 (1985).
6. 변제동, 김명호, 서동량, 남산, "유전체 박막 내부의 결합내에 절연층을 갖는 DRAM용 캐패시터 및 제조방법." 특허출원 제 38010호 (1996).
7. 김명호, "반도성 세라믹 콘덴서의 제조공정," 통상산업부 산·학·연 공동기술개발 연구보고서, pp. 147-169 (1997).