

Si/MgO 기판에 증착된 BaTiO₃ 박막의 구조 및 전기적 특성

논문
11-12-8

The Structural and Electrical Properties of BaTiO₃ Thin Films Deposited on Si/MgO Substrates

홍경진*, 김태성**

(Kyung-Jin Hong, Tae-Sung Kim)

Abstract

BaTiO₃ thin films preferred c-axis orientation for the potential application of ferroelectric memory devices were deposited on silicon substrates(100) by RF sputtering and annealed at 800 and 900[°C] in air. The BT(100)/BT(110) peak ratio of the sputtered sample was decreased with post-annealing in air. According to increasing with annealing temperature and time, the peak ratio of BT(100)/BT(110) was decreased and the surface density of thin film was high.

Dielectric characteristics of BaTiO₃ thin film was measured as a function of annealing temperature and frequency. The dielectric constants were increased with annealing and decreased with frequency by space charge polarization and dipole polarization below 600[kHz].

The remanent polarization and coercive field in P-E hysteresis loop of BaTiO₃ thin film were increased with the annealing temperature in air. The remanent polarization and coercive field annealed at 800[°C] for 1hr were 1.2[μC/cm²] and 200[kV/cm]

Key Words(중요용어) : RF sputtering(RF스퍼터링), c-axis orientation(c축 배향), Ferroelectric memory devices(강유전 메모리 소자), Post-annealing(후 열처리), P-E hysteresis loop (P-E이력곡선)

1. 서론

현재 강유전체 산화물인 BaTiO₃계 박막은 조성비의 변화와 불순물 첨가에 의해서 다양한 커패시터, 압전소자, 메모리 소자 및 광학소자 등으로 이용되고 있다.¹⁾ 이러한 응용 소자들의 중요한 특성은 높은 유전율을 갖고 구조적으로 안정되며 유전손실이 낮아야 한다.²⁾ 특히 메모리 소자의 고밀도 집적화와 더불어 고유전율을 갖는 강유전체 산화물 유전체 박막의 제작과 구조적 및 전기적 특성에 관하여

연구가 활발히 진행되고 있다.³⁾

BaTiO₃계 박막은 산화물의 복합적인 화학적 반응 특성과 제작 환경의 분위기를 변화시켜 새로운 기능성 소자를 만들 수 있기 때문에 주목되고 있다. 그러나 강유전체 산화물을 Si 기판위에 직접 증착하는 경우, Si/Pt 기판위의 강유전체 산화물 박막은 Si와 Pt 전극의 확산으로 인하여 산화물 박막과 반응하여 강유전성을 잃어버리고 낮은 유전율을 갖게 된다.⁴⁾ 그러므로 Si가 다공성 Pt와 확산으로 인한 산화물 박막과의 반응을 방지하기 위하여 Si 단결정 기판 대신 MgO, SrTiO₃ 및 LaAlO₃등 산화물 기판에 박막을 증착 하려는 연구가 보고되고 있다.⁵⁾

강유전체 산화물은 구조적 및 전기적으로 특성이 양호한 소자를 제작하기 위하여 RF스퍼터링법, 화학적 증착법(CVD), 레이저 증착 및 이온빔 등에

* : 전남대학교 공업기술 연구소
(전남 광주시 북구 용봉동 300, Fax: 062-530-0746
E-mail : hongkyungjin@hanmail.net)
** : 전남대학교 전기공학과
1998년 8월 6일 접수, 1998년 11월 23일 심사완료

의해서 강유전체 박막으로 제조되고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 Si(100) 기판이 Pt와 확산에 의해 BaTiO₃ 박막과 반응하는 것을 방지하기 위하여 Si와 Pt 사이에 유전체 보호층인 MgO를 증착하였다. 또한, Si/MgO/Pt에 강유전체인 BaTiO₃를 아르곤 가스 중에서 RF-스퍼터링법으로 박막하여 BaTiO₃ 박막의 결정성을 알아보기 위하여 공기 중에서 열처리하여 전기적 특성과 구조적 특성을 고찰하였다. BaTiO₃ 박막의 구조적 특성 분석은 X-Ray 회절 조사를 이용하여 박막의 결정 특성을 분석하였으며, 열처리 온도에 따른 박막 표면의 입자 특성을 고찰하기 위하여 SEM과 AFM을 이용하여 분석하였다. 전기적 특성으로는 주파수변화에 따른 유전율의 변화 및 히스테리시스 특성을 고찰하였다.

2. 실험 및 방법

스퍼터링용 타겟트는 일반적인 세라믹 분말 합성법으로 제작하였다. (100)면으로 연마된 Si 웨이퍼는 챔버에 넣기 전에 에탄올과 아세톤에 각각 10분간 초음파 세척하여 5×5[cm] 크기의 기판으로 준비하였다. Si 기판은 전기적 및 구조적으로 우수한 특성의 박막을 얻기 위하여 주(main) 스퍼터링 이전에 500[°C]의 온도에서 Si 표면의 불순물과 자연 산화물을 제거하기 위하여 역(reverse) 스퍼터링 하였다. 챔버내의 기압은 10⁻⁴ [Pa] 이하로 하였으며, MgO와 BaTiO₃의 스퍼터링 조건은 표1과 같다. MgO와 BaTiO₃는 1[Pa]의 아르곤 가스내에서 각각 30[W] 및 40[W]의 입력 전압을 가하여 스퍼터링 하였다. MgO는 시간당 100[nm]로 1시간 스퍼터링 하였으며, BaTiO₃는 150[nm/h]의 조건으로 4시간 증착하여 박막의 두께는 600[nm]로 하였다. BaTiO₃ 박막의 전극으로는 Pt를 100[nm]의 두께로 증착 하였으며 시료의 층(layer) 구조는 Si/MgO/Pt/BaTiO₃ (SMPB) 로 하였다.

스퍼터링 된 시료는 1×1[cm]로 절단하여 공기 중에서 800[°C]와 900[°C]로 열처리하였다. 열처리 시간은 열처리 온도에 따른 각각의 시료를 1시간, 3시간 및 5시간씩 하였다. 스퍼터링 시료와 열처리된 박막의 결정성 및 결정면 구조의 특성은 박막 XRD(Rigaku, Thin Film X-ray)로 고찰하였다. 또한 표면의 입자구조와 전위차에 따른 표면특성은 주사형 현미경(SEM)과 원자간력 현미경(AFM)으로 분석하였으며, 전기적 특성은 온도와 주파수 변화에 따른 유전율의 변화 및 전압-전류특성과 소야-

타워 회로를 이용하여 히스테리시스 특성을 고찰하였다.

표 1. MgO와 BaTiO₃ 박막의 실험 조건

Table 1. Sputtering conditions of MgO and BaTiO₃ thin films.

Conditions	MgO	BaTiO ₃
	film	film
Sputtering gas	Ar	Ar
Gas pressure [Pa]	1	1
Input power [W]	30	40
Substrate temperature [°C]	500	800
Substrate to target distance [mm]	30	30
Deposition rate [nm/h]	100	150

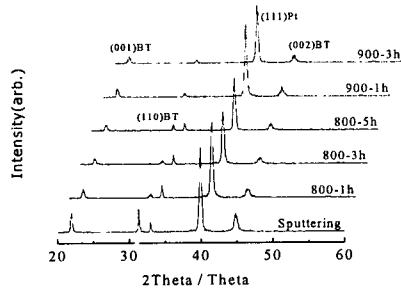
3. 실험결과 및 고찰

스퍼터링에 의해 증착된 MgO는 BaTiO₃의 결정 성장을 (100) 방향으로 배향시키고 Si와 강유전 산화물의 반응을 억제시키는 물질로 보고되고 있다.¹⁾

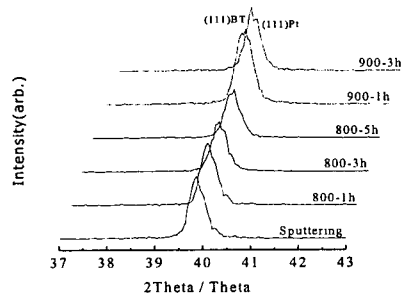
그림 1은 Si(100) 기판위에 MgO, Pt 및 BaTiO₃를 RF 스퍼터링으로 증착시켜 각각의 온도에서 열처리한 SMPB 시료의 X-Ray 패턴이다.

그림1에서 (001)BT의 피크는 열처리 온도 800 [°C], 열처리 시간 3시간이후부터는 감소하고 있으나 열처리 온도와 시간이 증가할 수록 거의 일정하였다. (110)BT의 피크는 800[°C]에서 5시간 열처리 한 박막 시료에서 최대를 나타내고 다시 감소하였다. 이것은 스퍼터링에 의해서 입자가 기판과 수직으로 증착되고 다시 열처리 온도와 시간에 의해서 입자가 횡축으로 성장하는 것이 우세하기 때문이라 생각된다. 그림에서 40°부근의 Pt(111)과 인접한 부근의 BT(111) 피크는 열처리온도와 시간에 의해서 2개로 분리되기 시작하였다. 40°부근의 피크를 고찰한 결과, 800[°C]에서 5시간 열처리한 박막에서 BT(111) 피크가 성장하여 900[°C]에서 3시간 열처리한 박막에서 약간의 분리가 이루어지기 시작하였다. Hiroshi와 Katsuhino는 Pb(Zr,Ti)TiO₃에 관한 연구에서 증착된 Pt(111)의 영향을 받아 40°부근에서 Pt(111)과 PbTiO₃(111)의 피크가 분리되었다고 보고하였다.⁷⁾⁸⁾

본 연구에서도 열처리 온도가 증가하면서 BT(111)의 피크가 Pt(111) 피크와 분리되기 시작하면서 결정이 Pt(111)의 영향을 받았다고 생각된다.



(a) 20 °부터 60 °의 피크



(b) 40 °부근의 피크

그림 1. 열처리된 Si/MgO/Pt/BaTiO₃의 X선 회절의 패턴

Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of annealed Si/MgO/Pt/BaTiO₃

그림 2는 SMPB 시료의 열처리 온도 변화에 의한 (001)과 (110) 피크의 상대 강도비이다. 그림2에서 (001)BT/(110)BT 피크비는 최대피크인 Pt(111)을 기준으로 나타낸 상대피크이다. (001)BT/(110)BT 피크비는 스퍼터링 시료에서 가장 크게 나타나 (001) 피크가 우세하였으나, (110) 피크가 보여짐에 의해 불완전한 입방정계의 구조이었다. 열처리에 의해서 (001)BT/(110)BT 피크비는 감소하여 (100) 방향의 결정성이 사라지고 있다. 이는 스퍼터링에 의해서 SMPB 시료의 BaTiO₃의 결정이 (001)로 성장하였으나 공기 중에서 열처리함에 의해서 (001)/(110)BT의 피크비가 감소하여 결정면이 하부전극 Pt의 영향을 받았기 때문이라 생각한다.

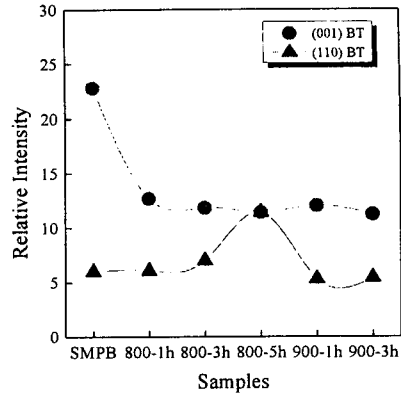


그림 2. Si/MgO/Pt/BaTiO₃ 박막의 (001)과 (110) 피크의 상대강도

Fig. 2. The relative peak ratio of (001) and (110) peak on Si/MgO/Pt/BaTiO₃

그림 3은 주사형 현미경을 이용하여 조사한 SMPB 박막의 표면구조이다. (a)는 Si (100)면에 증착된 BaTiO₃ 박막 스퍼터링 시료의 표면 구조로서 입자의 크기가 불규칙하게 성장되었으며, 유전체 보호층인 MgO에 의해서 모자이크 구조로 되었다. 공기중 800[°C]에서 열처리한 박막은 스퍼터링한 시료보다도 표면에서 입자의 밀도가 증가하였다.

입자의 크기는 50-150[nm]로서 박막의 열처리 온도 증가에 의해서 약간 성장하였으며⁹⁾, 박막 표면에서 입자의 결정은 X-ray 회절에서 보여진 것처럼 BT(111)이 성장하여 표면 밀도가 증가하였다. 또한 열처리 온도의 증가에 따라 시료 내부에 열적 팽창에 의한 박막 표면에 크랙이 발생하였다. 박막 표면의 밀도 증가에 관한 특성은 원자간력 현미경 분석에서 전위와 형상으로 다시 고찰하고자 한다.

그림 4는 원자간력 현미경에 의한 SMPB 박막의 전위이다. 그림4(a)는 스퍼터링한 박막으로 박막의 표면 전위를 고찰한 결과, BaTiO₃의 표면은 전체적으로 전위가 불균일하게 분포하여 부분적으로 낮은 전위가 존재하였다.

그림 4(b)는 800[°C]에서 열처리한 박막으로 표면의 전위는 스퍼터링 시료보다도 전체적으로 균일하였다. 원자간력 현미경을 이용하여 박막의 형상을 고찰하였는데 열처리한 박막의 표면 입자 밀도는 스퍼터링한 박막보다도 조밀하였다. (c)는 900[°C]에서 열처리한 박막의 전위로서 시료의 표면 전위는 800[°C]에서 열처리한 시료보다 불균일 하였다.

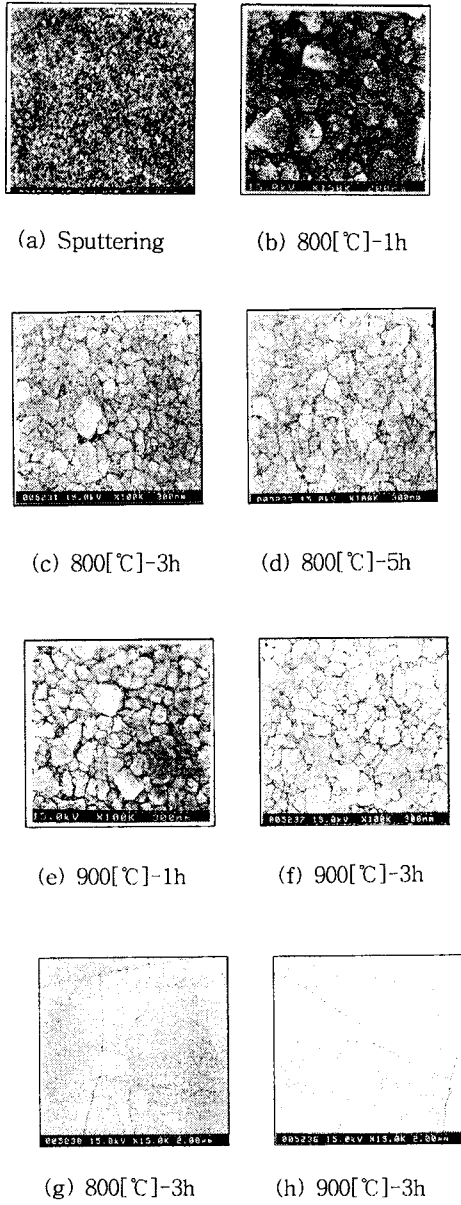


그림 3. 열처리된 Si/MgO/Pt/BaTiO₃ 박막 표면
 Fig. 3. The surface scanning of annealed Si/MgO/Pt/BaTiO₃

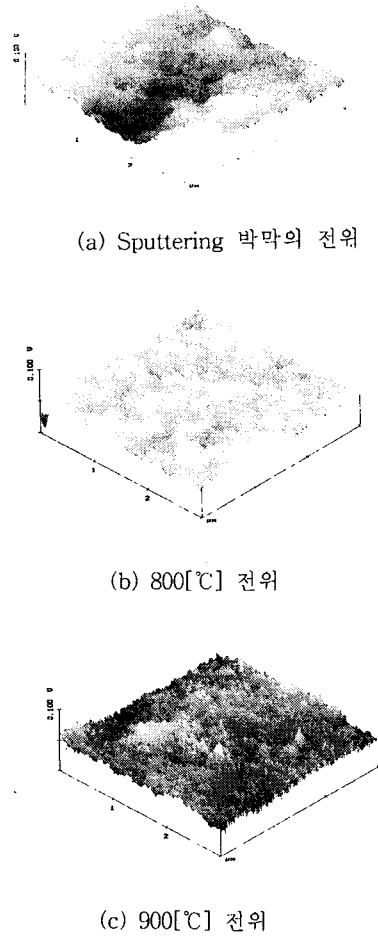


그림 4. 스퍼터링 시료, 800[°C] 및 900[°C]에서 열처리된 SMPB 박막의 AFM
 Fig. 4. The AFM topography of annealed SMPB at (a) non-annealing (b) 800[°C] and (c) 900[°C]

그러나 박막의 형상을 고찰한 결과, 900[°C]에서 열처리한 박막이 표면에서 입자의 밀도가 가장 조밀하였다. 이와 같은 특성으로 볼 때 열처리에 의해서 표면에서 전위는 크랙에 의해 900[°C]에서 감소하였으나 입자의 밀도는 증가하였음을 알 수 있었다.

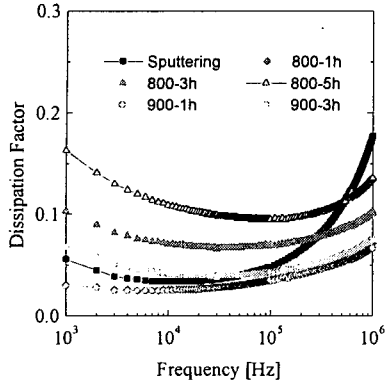


그림 5. Si/MgO/Pt/BaTiO₃ 박막의 주파수 변화에 따른 유전특성

Fig. 5. The dielectric dissipation properties of Si/MgO/Pt/BaTiO₃ thin films to frequency

그림 5는 주파수변화에 따른 SMPB 박막의 유전손을 특성이다. 그림에서 박막은 주파수 변화에 따라 유전손율이 증가하는 유전 흡수특성을 보이고 있다. 스퍼터링한 박막은 100[kHz] 이상에서 유전흡수의 급격한 변화가 일어났다. 그러나 800[°C] 및 900[°C]에서 1시간 열처리한 박막은 주파수 변화에 대해 유전손율이 안정된 특성을 나타냈는데 이는 열처리에 의해서 원자간력 현미경 고찰에서와 같이 표면의 입자밀도가 증가하기 때문이라 생각한다. 그러나 시료의 내부에 크랙과 불균일한 전위차가 존재하기 때문에 열처리 온도와 시간을 증가시키는 경우 유전손율이 일정한 특성을 나타내지 않으므로 이에 관한 고찰은 연구해야 할 과제로 남는다.

그림 6은 주파수 변화에 대한 SMPB 박막의 유전율 특성이다. 유전율은 주파수 증가에 의해서 감소하였다. 그림에서 800 및 900[°C]에서 열처리된 박막은 주파수 600[kHz]이상에서 유전율의 변화가 일정하였다.

이는 600[kHz]이하에서 입자와 입계의 유전완화 시간이 주파수 변화에 따르지 못하여 공간전하 분극의 감소와 정·부 전하의 쌍극자에 의해 분극이 감

소하기 때문에 주파수 증가에 의해 유전율이 감소하였다. 주파수 변화에 민감한 결정입계는 공간전하층이 존재하기 때문에 주파수 증가에 의해 정·부 전하간의 충돌과 공간전하의 영향으로 유전율이 감소하는 유전분산 특성을 나타내었다. 그러나 스퍼터링한 박막의 경우 유전율이 급격히 감소하였는데 표면의 거칠기가 전극과의 불균일한 접촉과 표면에서 입자와 입자사이에 생기는 공극 및 입자밀도의 감소로 인하여 주파수 변화에 대해 유전손실이 증가하는 유전분산 특성을 보였다.

열처리 온도와 시간에 따른 유전율을 고찰한 결과 800[°C]에서 1시간 열처리한 박막의 가장 유전율이 높았는데 이는 박막 표면의 입자밀도가 증가하고 표면의 접합이 양호하기 때문이라 생각된다.

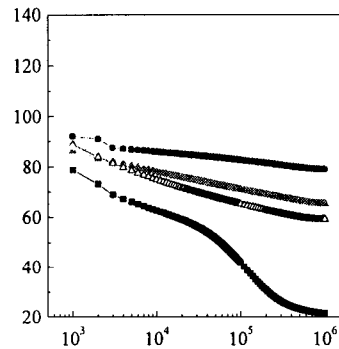


그림 6. Si/MgO/Pt/BaTiO₃ 박막의 주파수 변화에 따른 유전특성

Fig. 6. The dielectric properties of Si/MgO/Pt/BaTiO₃ to frequency.

그림 7은 주파수 1[kHz]에서 $\pm 10[V]$ 의 입력전압을 가하여 소야-타워 회로에 의한 SMPB 박막의 P-E 이력곡선이다. 그림에서 스퍼터링한 박막은 잔류분극과 항전계가 각각 $1.9[\mu C/cm^2]$ 와 $1.19[kV/cm]$ 이었다. 800[°C]와 900[°C]에서 열처리한 박막은 스퍼터링 시료보다도 잔류분극이 감소하였으며 전하 충전 밀도가 높았다.

4. 결 론

Si(100) 기판위에 전극과 Si의 반응을 방지하기 위하여 유전체 보호층인 MgO를 증착하고 강유전체 BaTiO₃를 RF스퍼터링법으로 증착하여 Si/MgO/Pt/BaTiO₃/Pt의 박막을 제작하였다. X-Ray 회절 조사결과 스퍼터링 박막은 (100) 방향으로 약간 성장하였으나 열처리 온도가 증가할수록 (100) 방향보다도 (110) 방향이 성장하면서 불규칙한 입자 구조를 하였다. 열처리한 박막은 열처리에 의한 열적 팽창으로 박막의 표면에 작은 크랙이 발생하였다. 열처리 온도가 증가할수록 입자 표면의 밀도가 증가하였으며 800[°C]에서 1시간 열처리한 박막이 가장 유전율이 높았으며 주파수 변화에 따른 유전 손실의 변동도 작았다. 유전용량은 주파수 약 600[kHz] 이하에서 정·부 전하가 주파수 변화에 따르지 못하고 입자와 입자계면에서의 공간전하에 의해 유전율이 감소하는 유전분산 특성을 보였다.

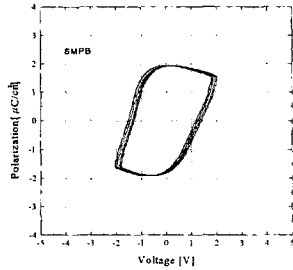
P-E 이력곡선에서 열처리 온도가 증가할수록 잔류분극은 약간 감소하였으며 유전율이 가장 좋은 800[°C]에서 1시간 열처리한 박막의 잔류분극과 항전계는 각각 1.2[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$], 200[kV/cm]이었다. 향후 열처리 조건과 조성비 변화에 따른 박막의 유전율 향상과 표면의 크랙 현상에 관하여 연구가 필요하다.

감사의 글

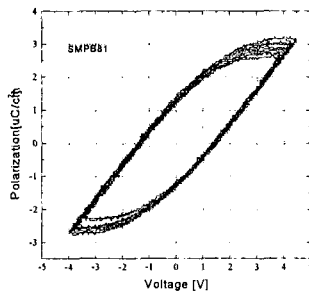
본 연구는 1997년 전반기 해외 POST-DOC 지원에 의해서 수행되었으며 관계자 여러분에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

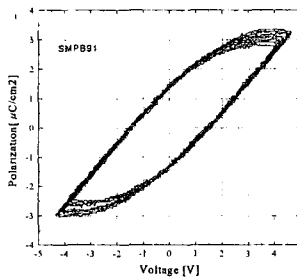
1. Kim.S.S and Shunichi Hishita, "Structural characterization of epitaxial BaTiO₃ thin films grown by sputter deposition on MgO(100)", J. Appl. Phys. 78(9). pp. 5604-5608, 1995
2. Mitsuru Nakano, et al., "Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ Thin Film Production on Atomically Flat SrTiO₃(100) Substrates by a Pulsed Laser Deposition and Dielectric Properties", Jpn. J. Appl. Phys. Vol 36, pp. 3564-3578, 1997
3. M.B.Lee and H. Koinuma, "Structural and



(a) 스퍼터링 박막



(b) 800[°C]에서 1시간 열처리한 박막



(c) 900[°C]에서 1시간 열처리한 박막

그림 7. 열처리된 SMPB 박막의 P-E 이력곡선
Fig .7. P-E hysteresis loop of annealed SMPB thin films

이는 시료의 표면에 크랙이 존재하기 때문에 잔류전하가 감소한다고 생각된다. 유전율이 좋은 800 [°C]에서 1시간 열처리한 박막의 잔류분극과 항전계는 각각 1.2[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]와 200[kV/cm]이었다. 이러한 결과는 Yukio et al.의 연구와 유사하였다⁹⁾.

- dielectric properties of epitaxial SrTiO₃ films grown on Si(100) substrate with TiN buffer layer", *J. Appl. Phys.* 81(5) pp. 2358-2363, 1997
4. Cho R.C., "Electrical properties of Sol-Gel Deposited BaTiO₃ Thin Films on Si(100) Substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 36, pp. 2196-2199, 1997
 5. Yushi.Shichi, et al., "Interaction of PbTiO₃ films with Si Substrate", *Jpn. J. Apply. Phys.* Vol 33, pp. 5147-5150, 1994.
 6. Takaaki Kawahara, "Influence of Buffer Layers and Barrier Metals on Properties of (Ba, Sr)TiO₃ Films Prepared by Liquid Source Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 36, pp. 5874-5878, 1997
 7. Hiroshi Mik and Yuzuru Ohji, "Uniform Ultra-Thin Pb(Zr,Ti)O₃ Films Formed by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition and Their Electrical Characteristics", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 33. pp. 5143-5146, 1994
 8. Katsuhino Aoki et al., "Dielectric Properties of (111) and (100) Lead-Zirconate-Titanate Films Prepared by Sol-Gel Technique", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 33. pp.5155-5158, 1994
 9. Yukio Watanabe, et al., "Crystal Graphic and Electrical Properties of Epitaxial BaTiO₃ Film Grown on Conductive and Insulating Perovskite Oxides", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 33. pp. 5182-5186, 1994