

## RF Magnetron Sputtering을 이용한 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 박막 커패시터의 제작과 전기적 특성에 관한 연구

이태일<sup>†</sup> · 박인철 · 김홍배<sup>\*</sup>

청주대학교 대학원 전자공학과  
<sup>\*</sup>청주대학교 이공대학 정보통신공학부  
(논문접수일 : 2001년 2월 2일)

### Investigation on manufacturing and electrical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin film capacitors using RF Magnetron Sputtering

Tae-Il Lee<sup>†</sup>, In-Chul park, and Hong-Bae Kim<sup>\*</sup>

Department of Electronic Engineering, Chongju University  
<sup>\*</sup>School of Computer & Communication Engineering, Chongju University  
(Received February 2, 2001)

#### 요 약

RF Magnetron Sputtering 방법으로  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  박막을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 증착하였다.  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  박막 증착시 기판온도는 실온으로 고정시켜주었고, 작업 가스 유량(Ar:O<sub>2</sub>)과 RF Power는 각각 90:10에서 60:40까지 그리고 50 W와 75 W로 하였다. 또한 박막 증착 후 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 이용하여 산소분위기에서 600℃로 고온 순간 열처리를 하였다. 커패시터 제작을 위해 UHV System의 E-beam evaporator를 이용하여 Pt를 증착하였다. XRD 측정을 통한 구조적 특성에서는 작업 가스 유량과 RF Power에 비해 고온 순간 열처리가 결정화에 기여도가 큼을 확인할 수 있었다. 전기적 특성에서는 RF Power가 50 W이고 열처리를 한 샘플에서 비교적 우수한 특성을 보여주었다.

#### Abstract

We deposited  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ (BST) thin-films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates using RF magnetron sputtering method. A Substrate temperature was fixed at room temperature, while working gas flow ratio and RF Power were changed from 90:10 to 60:40 and 50 W, 75 W respectively. Also after BST thin films were deposited, we performed annealing in oxygen atmosphere using Rapid Thermal Annealing. For capacitor application we deposited Pt using E-beam evaporator of UHV system. In a structural property study through XRD measurement we found that crystallization depends on annealing rather than working gas ratio or and RF Power. Electrical properties showed relatively superior characteristic on the annealed sample with 50 W of RF Power.

#### 1. 서 론

강유전체 물질은 압전성(piezoelectric), 초전성(pyroelectric), 광전성(electro-optic), 고유전성(high-dielectric)

의 다양한 특성을 갖는 이유로 micro-actuator, pressure sensor, optical filter 그리고 memory device에 이르는 여러 분야에 연구되고 있다 [1]. 이와 같은 여러 응용 분야 중 최근 가장 활발하게 진행되고 있는 분야로

<sup>†</sup> E-mail : tailllee@chongju.ac.kr

는 DRAM과 FeRAM과 같은 메모리 소자의 절연막 물질로 적용할 수 있는가에 대한 연구이다. 특히 DRAM의 경우 현재 1 Gigabit 급 DRAM의 커패시터 절연막 물질로 쓰이고 있는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(ε<sub>r</sub>≃25)를 사용하여 더 이상의 개발이 힘들다고 보고 있기 때문에 이를 대체할 새로운 물질의 개발이 시급한 상황이다. 이와 같은 이유는 1 Gigabit 이상의 대용량 DRAM에 기존의 유전체 물질을 계속적으로 사용하게 되면 이에 수반되는 커패시터의 정전용량 값의 증가에 따라 절연막의 유효 두께가 점점 박막화되어 10 Å 이하의 임계치에 이르게 되고, 이 정도의 두께가 되면 커패시터의 절연막의 역할을 하지 못할 정도의 물성치를 갖게 되어 소자가 제대로 동작하지 않게 되기 때문이다 [2].

차세대 DRAM의 커패시터 절연막 물질로 대두되고 있는 물질로는 예전부터 연구되어 오던 BaTiO<sub>3</sub> (BTO), PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>(PZT), SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)와 BTO의 단점을 보완한 Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>(BST) 등이 있고 [3-4], 이 중 BTO는 높은 큐리온도로 PZT는 Pb의 휘발성, 피로, 열화등의 문제로 적합치 않게 보는 반면 BST는 DRAM의 사용온도와 겹치지 않는 큐리 온도와 높은 유전 상수로 이들 재료 중 가장 유망한 재료로 보고 있다.

BST 박막을 제작하는 방법으로는 Sol-Gel, PLD (Pluse Laser Deposition), CVD, Sputtering 등이 있으나 본 논문에서는 RF Magnetron Sputtering 방법으로 BST 박막을 증착하였다. 증착 조건으로는 작업 가스 유량(Ar:O<sub>2</sub>)을 90:10에서 60:40까지 변화시켜주고, RF Power는 50 W와 75 W, 기판온도는 실온(R.T.)으로 하였다. 또한 박막 증착 후 RTA를 사용하여 600°C에서 산소분위기로 고온 급속 열처리를 해주었다.

## 2. 실험방법

먼저 p-type Si(100) 위에 SiO<sub>2</sub>가 3000 Å 증착되어 있는 SiO<sub>2</sub>/Si를 초기 기판으로 준비하였다. 준비된 SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 초음파 세척과 아세톤 boiling을 이용한 간단한 유기 세척을 하였다. 다음으로 sputtering을 이용하여 Ti를 100nm 두께로 증착하였다. 여기서 Ti는 나중에 증착될 하부전극 Pt와 Si 사이의 계면반응을 억제시키는 확산 방지막 역할과 Pt의 부

착력 향상을 위해 사용되어진다. Ti 증착 후 하부 전극용 Pt를 UHV System의 E-beam evaporator를 이용하여 150 nm 두께로 증착하였다. Pt 증착시 초기 진공은 1×10<sup>-6</sup> Torr이고 증착진공은 5×10<sup>-6</sup> Torr이었다. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 박막은 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 RF Magnetron Sputtering 법으로 증착하였다. 이 때 사용된 타겟은 직경이 3인치, 두께가 0.25인치이고 순도가 99.95 %인 스퍼터용 세라믹 타겟을 구입하여 사용하였다. 마지막으로 상부 전극용 Pt는 직경이 300 μm 인 도트(dot)형 마스크를 이용하여 증착하였다. 최종적으로 제작된 샘플은 Pt/BST/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조를 가졌으며, 이 중 Pt/BST/Pt는 MIM구조의 커패시터로 사용되었다. 표 1에는 BST 박막의 증착 조건에 대하여 자세히 설명되어있다. BST 박막의 증착을 위해 사용된 Sputtering System은 크게 챔버, 전원(RF, DC) 공급 장치, 진공 펌프, 가스 공급 장치로 이루어져 있다(그림 1 참고). 여기서 전원은 유전체 증착시 사용되는 RF 전원을 사용하였고, 작업 가스인 아르곤과 산소는 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 유량을 조절한 뒤 챔버내로 유입된다. 그림 1에는 스퍼터링 시스템의 개략적인 구조도를 보여주고 있다. 그림 2는 전체적인 공정을 플로우 차트로 설명하였고, 그림 3에는 최종적으로 제작된 샘플의 구조와 MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조의 커패시터를 표시하고 있다.

표 1. BST 박막의 증착 조건.

Substrate		Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si
Substrate-Target distance		55 mm
Target		Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> - Size : 3 inch - Thickness : 0.25 inch - Purity : 99.95 %
Pressure	Base	less than 1.6×10 <sup>-6</sup> Torr
	Working	1.0×10 <sup>-2</sup> Torr
Working Gas Ratio (Ar:O <sub>2</sub> )		90 : 10, 80 : 20 70 : 30, 60 : 40
RF Power		50 W, 75 W
Substrate Temperature		R.T.
Deposition Time	pre	< 20 min
	woking	2 hours

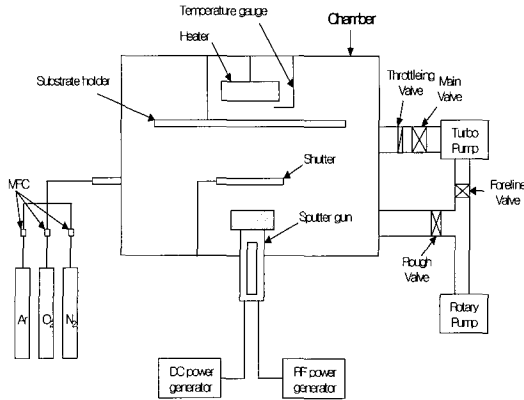


그림 1. 스퍼터링 시스템의 개략도.

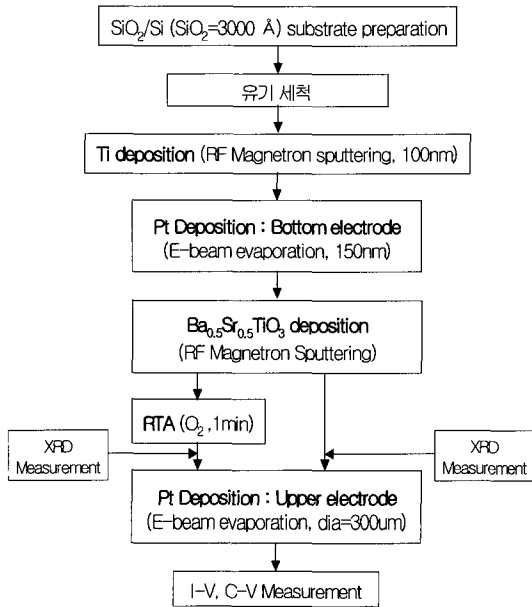


그림 2. 전체적인 공정 순서도.

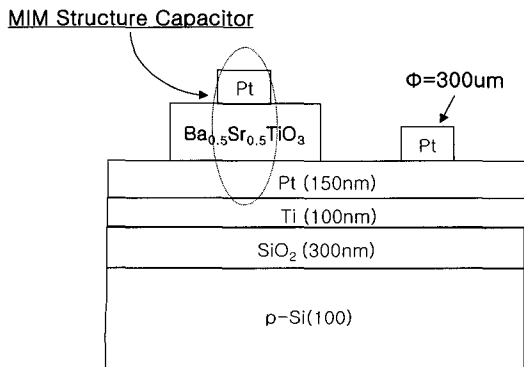


그림 3. 제작된 샘플의 단면도.

### 3. 실험결과

#### 3.1. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 박막의 결정화

여러 가지 증착 조건에 의해 제작된 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 박막의 구조적 특성을 알기 위해 Ni 필터를 가지며 CuKα 파장을 사용하는 Philips사의 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용하여 BST 박막의 결정화를 알아보았다.

그림 4에는 증착 조건에 따른 XRD 패턴을 보여 주고 있다. 측정 결과 전체적으로 (110)과 (200) Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 피크만이 관찰되었다. 다만 작업 가스 유량과 RF Power보다 열처리 유·무에 따라 피크 세기가 변화하여 열처리 조건이 결정화에 기여함이 큼을 알 수 있었다. 이는 열처리를 함에 따라 박막 내에 있는 원자의 활성화에너지가 증가하여 결정화가 이뤄지기 쉬운 위치로 이동하였기 때문이다 [5]. 그림 5에는 각각의 증착조건에 따른 (110)과 (200) Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 피크의 세기를 비교하고 있다. 분석 결과 증착된 BST 박막은 a축 배향성이 큰 다결정으로 형성되었음을 알 수 있었다.

#### 3.2 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 박막 커패시터의 전기적 특성

제작한 MIM 구조의 커패시터에 대한 전기적 특성은 HP4192A(Semiconductor impedance analyzer)를 이용하여 C-V 측정을 하였고, HP4145B(Semiconductor parameter analyzer)를 이용하여 I-V 측정을 하였다. C-V 측정시 측정 조건은 -5 V부터 5 V까지 0.02 V의 step으로 double sweep 방식으로 하였고, I-V 측정은 먼저 0 V부터 5 V까지 0.01 V 간격으로 순방향으로 측정 한 다음 0 V부터 -5 V까지 같은 방식으로 역방향 바이어스로 측정하여 -5 V부터 5 V까지의 측정을 시행하였다.

먼저 C-V 측정결과 그림 6에는 증착 조건과 열처리 조건에 따른 커패시턴스의 변화를 보여주고 있다. 작업 가스 유량이 Ar:O<sub>2</sub>=90:10인 경우가 다른 작업 가스 유량에 비하여 높은 커패시턴스 값을 나타냈는데, 이는 BST 박막 증착시 산소의 비가 작을수록 두꺼워지는 박막 두께의 영향때문이라고 사료된다. 그리고 RF Power가 50 W일 때 75 W보다 약간 높은 값을 보여주었다.

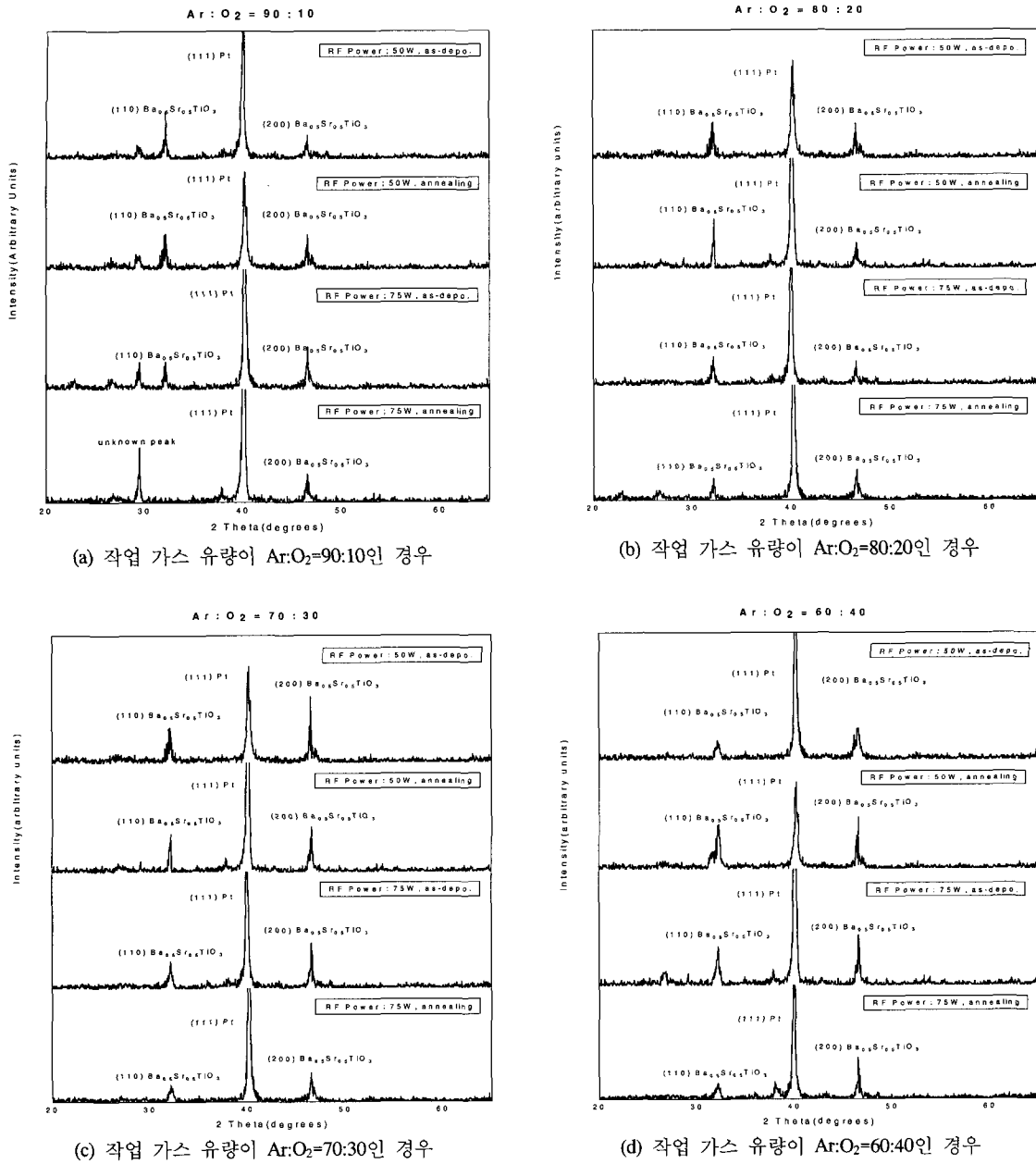


그림 4. 증착 조건에 따른 BST 박막의 XRD 회절 패턴.

I-V 측정 후 박막의 두께와 커패시터의 면적값을 이용하여 누설전류밀도와 전계에 대한 J-E 그래프를 나타내었다. 일반적으로 커패시터에 순방향 전압을 인가하게 되면 인가 전압의 증가에 따라 전류가 터널링에 의해 급격히 흐르게 되나 유전 완화 현상으로 인해 일정한 누설 전류 값을 갖는 포화

영역에 접어들게 된다. 또한 인가 전압을 계속적으로 증가 시키게 되면 쇼트키형 전자방출 현상이 생겨 전자전도라는 메카니즘에 의해 누설 전류의 증가 현상을 볼 수 있게 된다. 그리고 상부 전극과 유전체간의 일함수 차이가 작게 되면 누설 전류 증가의 원인이 되어 커패시터의 특성을 떨어뜨리게 된다 [6].

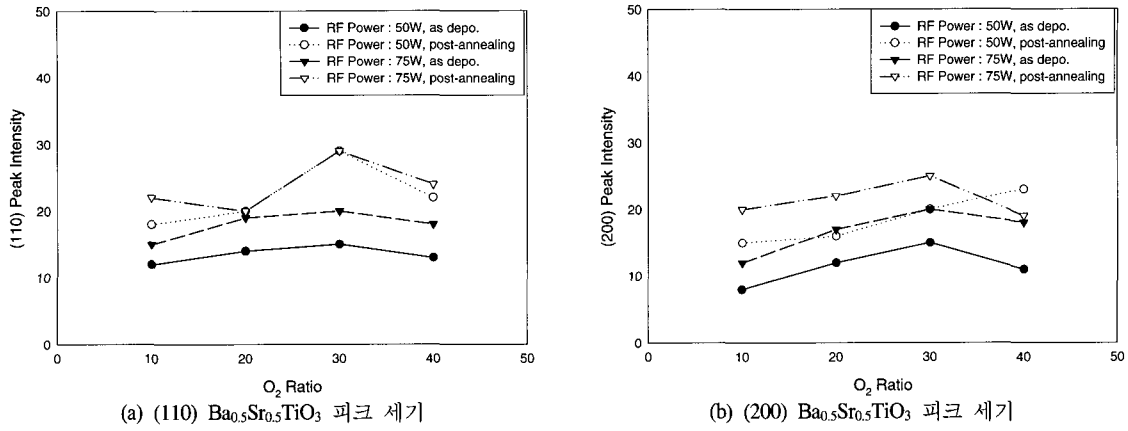


그림 5. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 박막의 XRD 피크 세기.

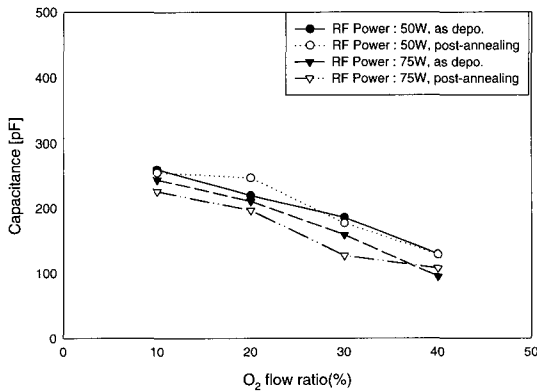


그림 6. 증착조건에 따른 커패시턴스의 변화.

그래서 본 연구에서는 BST 박막과 일함수 차이가 큰 Pt(5.3eV)를 사용하여 상·하부 전극을 증착하고, 고품질의 막 형성과 알맞은 열처리 온도의 영향으로 전체적으로 양호한 누설 전류 특성을 얻을수 있었다. 작업 가스 유량에 따른 특성은 Ar:O<sub>2</sub>=90:10인 샘플의 누설 전류 특성이 가장 우수하였다(그림 7).

C-V 측정에서 얻은 커패시턴스 값과 이미 알고 있는 커패시터 전극의 면적, BST 박막의 두께, 진공에서의 유전율을 이용하여 BST 박막의 유전율을 구하였다. 유전율을 구하는데 커패시턴스가 가장 많은 영향을 미치는 관계로 그림 6에서 가장 높은 커패시턴스 값을 보여준 Ar:O<sub>2</sub>=90:10인 샘플의 유전율이 비교적 높은 값을 나타내었고, 이 중 RF Power가 50 W이고 열처리를 하지 않은 샘플이 176으로 가장 큰 값을 나타내었다.

그림 8에는 작업 가스 유량이 Ar:O<sub>2</sub>=90:10이고 RF Power가 50 W인 조건으로 증착한 BST 박막의 열처리 전·후의 표면 형태를 조사하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope) 측정결과와 사진을 나타내었다. 두 사진 모두가 결정립의 형태로 보아 그레인 크기가 조대화되지는 않았으나 열처리 후의 사진에서 좀 더 확연한 결정립 형태를 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 RF Magnetron Sputtering 법으로 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 박막을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 증착하였다. 증착시 작업 가스 유량(Ar:O<sub>2</sub>)을 90:10에서 60:40까지 변화시켜주었고, RF Power는 50 W와 75 W로 하였다. 또한 BST 박막 증착 후 RTA를 이용하여 600 °C에서 산소분위기로 1분동안 고온 순간 열처리를 해주었다.

XRD 측정 결과 열처리 유·무에 따른 피크 세기의 변화를 보여주었고, 전체적으로 a축 배향성을 갖는 다결정으로 형성되었음을 확인할 수 있었다. C-V 특성 측정 결과 모든 샘플에서 상유전성을 나타내었고, 작업 가스비가 Ar:O<sub>2</sub>=90:10인 경우에 다른 작업 가스비에 대해 비교적 높은 값을 보여주었다. 그리고 RF Power가 50 W인 샘플이 75 W 경우보다 약간 큰 값을 나타내었다. 누설 전류 특성은 Ar:O<sub>2</sub>=80:20인 샘플이 모든 조건에서 1[ $\mu$ A/cm<sup>2</sup>]이하의 값으로 가장 우수하였다. 유전율은 Ar:O<sub>2</sub>=90:10, RF Power : 50 W,

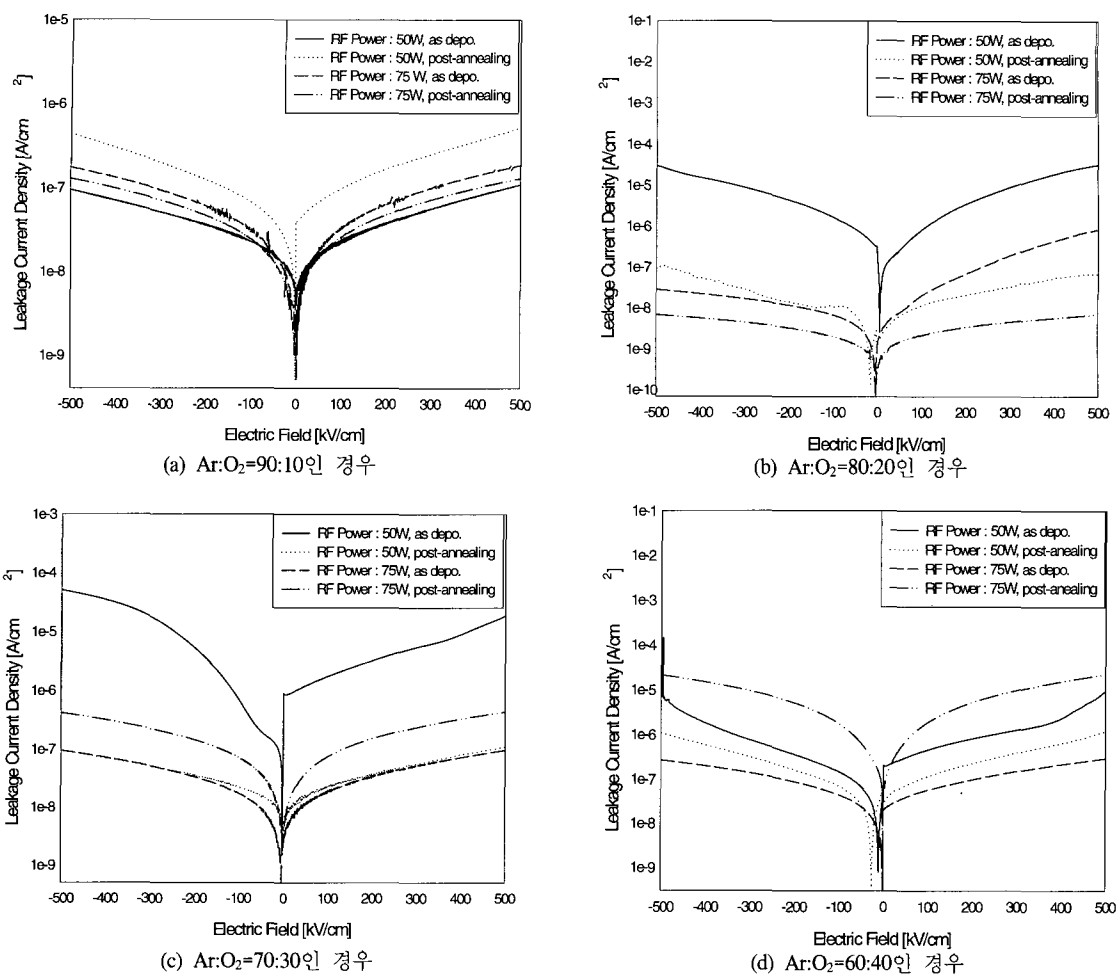


그림 7. MIM(Pt/BST/Pt) 커패시터의 누설 전류 특성.

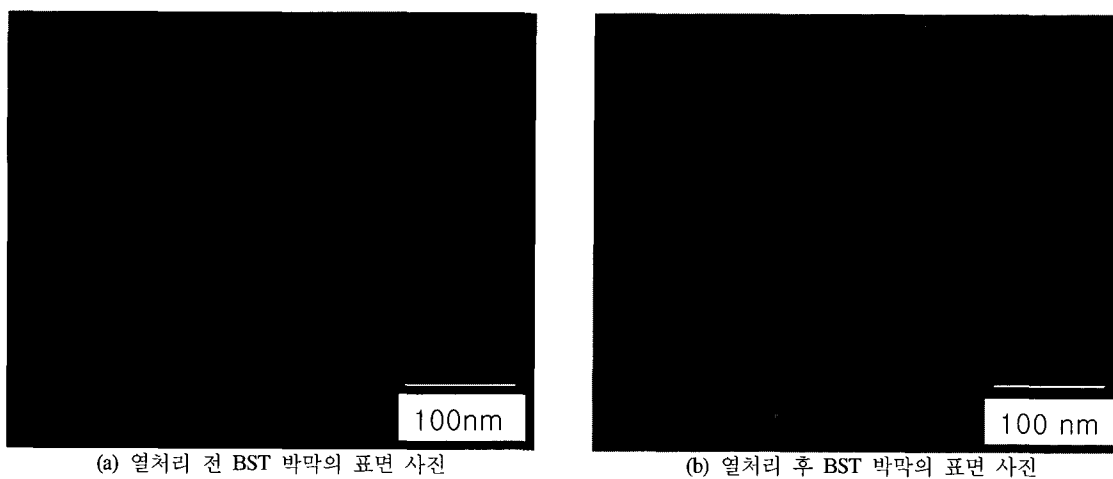


그림 8. Ar:O<sub>2</sub>=90:10이고, RF Power가 50 W 인 조건으로 증착한 BST 박막의 열처리 전·후의 표면 사진.

as-depo. 인 샘플이 176으로 가장 큰 값을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 · 한국과학재단 지정 청주대학교 정보통신연구센터의 지원에 의한 것입니다.

### 참고 문헌

- [1] M J Lancaster, J Powell and A Porch, "Thin-film ferroelectric microwave", Supercond. Sci. Technol. 11 pp. 1323-1334, (1998).
- [2] Byoung-Gon Yu, Jong-Tae Baek, Jong-SonLyu, Hyung-Joun Yoo, "Recent Trend of DRAM Technology", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, 8, p. 648, 1995.
- [3] Jae-Min Ahn, Duck-Kyun Choi and Young-Ho Kim, "Phase Formation of BaTiO<sub>3</sub> Thin Films by Sputtering", Journal of the Korean Ceramic Society, 30, 657, 1993.
- [4] Robert Tsu, Hung-Yu Liu, Wei-Yung Hsu, Scott Summerfelt, Katsuhiko Aoki, and Bruce Gnade, "Correlations of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Materials and Dielectric properties", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 361, 1995.
- [5] Sang-Chul Lee, Sung-Soo Lim, Jang-Ho Chung, Seon-Gi Bae, Young-Hie Lee, "Structure Properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films with Substrate Temperature", 전기전자재료학회, '99 춘계학술대회 논문집. PB-47 (pp. 649-652), (1999).
- [6] Tae-Il Lee, Jae-Hun Song, In-Chul Park, Hong-Bae Kim, Dong-Han Choi, "A Study on electrical properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin-film capacitor", 한국전기전자재료학회 '99추계학술대회 논문집, OA-3, pp. 33-36, 1999.