

Ar/O₂비에 따른 (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃[BSNT] 박막의 구조적 특성

The Structural Properties of the (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃[BSNT] Thin Films with Ar/O₂ Ratios

남성필*, 이상철*, 이영희*, 이성갑**

(Sung Pill Nam*, Sang Chul Lee*, Young Hie Lee*, and Sung Gap Lee**)

Abstract

In this study, the structural properties were investigated for the deposited (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃ [BSNT] thin films grown on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrate by RF sputtering method. The structural properties of the BSNT thin films affected by the Ar/O₂ ratios were investigated. In the case of the BSNT thin films deposited with condition of 60/40(Ar/O₂) ratio, the BaTiO₃, SrTiO₃ and BaNbO₃ phases were showed. The composition ratio of Nb and Ti in the BSNT thin films were nearly equivalent. Also, in the BSNT thin films deposited with condition of 60/40 and 80/20(Ar/O₂) ratios, the composition of Ba, Sr, Nb and Ti were relatively uniform. The Ba, Sr, Nb and Ti in the BSTN thin films were not diffused into the Pt layer.

Key Words : (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃ thin films, Ar/O₂ ratio, Structural properties

1. 서론

반도체 산업의 발전에 따라 고용량의 메모리소자 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 DRAM 분야에서는 Gbit 규모의 메모리 소자 연구에 많은 연구가 진행되고 있으나 기존에 사용하던 SiO₂ 등의 캐패시터의 유전체 재료로는 두께에 따른 유전율의 제한을 받고 있다[1-3]. 이러한 유전체 재료를 대체하기 위해 높은 유전율을 가지면서 안정적인 유전특성을 가지는 세라믹 유전체 응용을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 일부는 상용화에 근접한 것으로 알려져 있다[4].

DRAM 분야에서의 캐패시터에 유전체를 대체하기 위해 연구중인 유전체로서는 Pb(Zr,Ti)O₃[PZT], (Pb,La)(Zr,Ti)O₃[PLZT] 등의 PZT 계열의 유전체와 BaTiO₃[BT]와 (Ba,Sr)TiO₃[BST] 등의 BT 계

열의 유전체로 나눌 수가 있다. PZT 계열의 경우 Pb의 휘발성에 따라 메모리 소자 내에서의 확산 및 기존의 공정라인을 쓸수 없다는 단점을 나타내고 있다. 이에 비해 BT 계열의 경우 높은 유전율 및 안정적인 유전손실 값을 가지므로 많은 관심을 모으고 있다. 이러한 BT세라믹스는 0℃와 120℃에서 급격히 유전특성이 변화하는 큐리점(Curie point)을 갖고 있어 온도변화에 따른 소자 특성의 변화가 큰 단점 때문에 실온에서 응용 가능한 메모리소자용 캐패시터로 구현이 어렵다[5]. 이러한 단점을 보완하기 위해 Sr을 치환한 (Ba,Sr)TiO₃[BST] 세라믹스를 제작하여 온도 의존성의 안정화를 이루었지만 높은 소결온도에 따른 상정상의 문제점과 전극과의 계면에서의 산소결함에 의해 나타나는 누설전류 등의 단점이 고용량 메모리 소자의 개발을 위해 해결하여야 할 점으로 남아있다[6-9].

따라서 본 연구에서는 BT 세라믹스의 큐리온도를 조정하는 것으로 알려져 있는 Nb을 첨가하여 (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃[BSNT] 세라믹스 타겟을 제조하였으며, RF Sputtering method를 이용하여 (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃[BSNT] 박막을 제조하였다. 이 때 Ar/O₂ 비에 따른 결정 성장 및 계면 특성 등의 구

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 월계동 447-1,
Fax: 02-915-8084

Corresponding Author : yhlee@daisy.kw.ac.kr

** : 서남대학교 전기전자멀티미디어공학부
2002년 9월 30일 접수, 2002년 12월 11일 1차 심사완료,
2003년 2월 6일 최종 심사완료

조적 특성을 조사하여 미세적층형 세라믹스 캐패시터 및 메모리 소자에서 유전체 재료로서의 응용가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용한 타겟을 제조하기 위하여 (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃ 세라믹스를 일반소성법에서 혼합 및 분쇄 과정, 성형과정, 하소과정을 수행하여 제조하였다. 출발원료는 BaCO₃[순도 99.%], SrCO₃[순도 99.%], TiO₂[순도 99.%], Nb₂O₅[순도 99.%]를 사용하였고, 출발원료를 타겟의 조성비에 따라 Ba : Sr : Ti : Nb = 0.5 : 0.5 : 0.9 : 0.1으로 평량하였다. 혼합분쇄를 위해 지르코니아 볼과 분산제인 에틸알콜을 이용하여 볼밀과정을 수행하였다. 볼밀을 하여 혼합한 시료를 100℃ 전기오븐에 24시간 동안 공기중에서 건조하였다. 소결성을 향상시키기 위해 시편에 바인더인 폴리비닐 3wt%를 첨가하여 혼합후 체가름 하였으며, 체가름 후에 ϕ=2 inch 내경을 가지고 있는 원통형 금형에 시료를 넣고 프레스를 이용하여 0.8 kg/cm²의 압력을 가해 성형을 하였다. 성형한 시편은 1250℃에서 2시간 하소하였으며, RF sputtering method의 타겟으로 활용하기 위해 표면을 연마하는 폴리싱과정을 수행하였다. 또한 RF sputtering에 사용하기 위해 타겟에 RF power가 가하여지도록 하는 전극으로서 제작한 세라믹스 타겟 시편에 전도성 접착제를 이용하여 동관을 부착하였다. 이상의 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Nb_{0.1}Ti_{0.9})O₃[BSNT] 세라믹스 타겟의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

제조한 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Nb_{0.1}Ti_{0.9})O₃ 세라믹스 타겟을 이용하여 Pt/TiO₂/SiO₂/Si의 기판 위에 RF sputtering method로 (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃ [BSNT] 박막을 증착하였다. 증착시에 공정조건으로 증착 압력은 3×10⁻³ [Torr]였으며, RF Power는 80 [W], 증착 시간은 90 [min.]으로 고정하였으며, 산소결함에 따른 구조적 특성을 조사하기 위해 Ar/O₂비를 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10으로 변화하였다. 이러한 공정조건하에서 증착한 BSNT 박막을 600℃에서 1시간 열처리를 하였다. 표 1은 BSNT 박막의 증착조건을 나타낸 것이다. Ar/O₂비에 따른 BST 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해 X-선 회절 분석을 하였으며, 박막의 조성변화는 EDS를 통해 분석하였다. 또한 박막과 하부 전극간의 계면에서의 조성 분석 및 박막의 깊이에 따른 조성을 분석하기 위해 AES 측정

을 하였다.

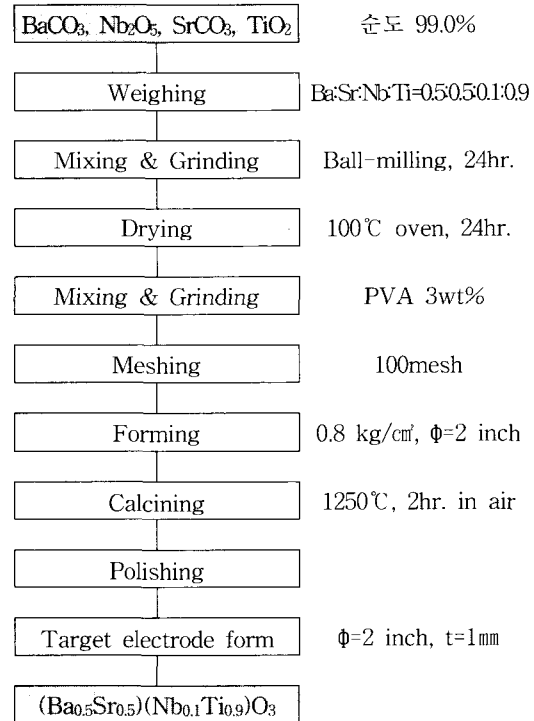


그림 1. BSNT 세라믹스 타겟의 제조공정.

Fig. 1. Manufacturing process for the target of the BSNT ceramics.

표 1. BSNT 박막의 증착 조건.

Table 1. The deposition conditions of the BSNT thin films.

Target	(Ba _{0.5} Sr _{0.5})(Nb _{0.1} Ti _{0.9})O ₃
Substrate	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
RF Power	80[W]
Deposition pressure	3×10 ⁻³ [Torr]
Deposition time	90[min.]
Annealing temperature	600℃
Ar/O ₂ rate	50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10

3. 결과 및 고찰

그림 2는 각각의 Ar/O₂ 비에 따른 BSNT 박막의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 박막에서 BaTiO₃와 SrTiO₃ 상의 피크가 나타났으며, Ar/O₂ 비가 80/20, 90/10에서 증착한 BSNT 박막에서는 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 상의 피크가 나타났다. 일반적으로 스퍼터링되어 나오는 원자들의 결합을 통하여 결정상이 형성되는 RF Sputtering method를 이용하여 세라믹 박막을 형성하는 경우에는 산화물을 형성하게 되므로 산소비의 영향을 많이 가지게 된다. 따라서 Ar/O₂ 비에서 산소의 비가 감소함에 따라 BaTiO₃와 SrTiO₃의 상이 적은 산소가 요구되는 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 상으로 재결정화과정이 진행되어 나타난 현상으로 생각된다. Ar/O₂ 비가 60/40에서 증착한 BSNT 박막에서는 정방정 구조의 BaNbO₃ (220), (310)의 피크가 나타났다. 이러한 BaNbO₃ 상은 원자단위의 결합 및 플라즈마 및 스퍼터링되어지는 과정에서 나타나는 열에 의한 온도에 의해 생성된 것으로 생각된다. 그리고 Ar/O₂ 비가 60/40에서 증착한 BSNT 박막에서는 정방형 구조인 BaTiO₃와 SrTiO₃, BaNbO₃의 혼합상으로 형성되었음을 알 수 있으며, 이러한 정방형 구조를 가지는 BaNbO₃ (220), (310) 상의 형성은 BSNT 박막의 유전특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다.

그림 3은 Ar/O₂ 비에 따른 BSNT 박막의 EDS 조성 분석 결과를 나타내고 있다. 각각의 Ar/O₂ 비에 관계없이 Ba과 Sr에서는 0.6:0.4의 조성비를 가졌으며, Ti와 Nb에서는 0.5:0.5의 조성비를 나타내었다. 이는 위의 XRD 결과와 비교하여 볼 때, BaNbO₃ 상의 형성은 박막의 조성에 변화와는 관계없이 Ar/O₂비의 산소 양에 의해서 결정된다고 사료된다. 또한 타겟 제조시에 Nb의 첨가량은 다른 원소들의 조성에 비해 상대적으로 적게 첨가되었으나, 증착한 BSNT 박막에서는 Ba와 Sr 및 Nb과 Ti의 조성이 동일하게 나타났다. 그러므로 XRD와 EDS 분석을 통한 BSNT 박막의 최적 조건은 Ar/O₂비가 60/40일 때로 사료된다.

그림 3은 Ar/O₂ 비가 70/30, 80/20, 90/10에서 증착한 BST 박막의 EDS 분석 결과이다. Ar/O₂ 비가 70/30, 80/20에서 증착한 BST 박막의 조성은 Bi의 조성비가 약간 낮게 나타났다. 하지만, 산소비가 더욱 낮아지는 Ar/O₂ 비가 90/10일 경우에 증착한 BST 박막에서는 타겟의 조성비와 유사한 조성비를 나타내었다. 일반적으로 RF Sputtering method에서 비중이 높거나 원자결합력이 높은 원

소에서 스퍼터링 되기 위해서는 보다 높은 Ar 이온의 운동에너지가 요구되며, Ar/O₂비에서 산소비가 높은 경우에는 산소비가 낮은 경우에 비해 Ar 이온의 운동에너지는 낮은 에너지를 가지게 된다. 따라서 높은 산소비에서 Bi 원자의 조성비가 낮은 것은 Ba, Sr, Ti 원자에 비해 비중이 높은 Bi 원자가 높은 산소비에 따라 다른 원자들 보다 적게 스퍼터링 되어 나타난 현상으로 생각된다[6]. Ar/O₂가 90/10에서 증착한 BST 박막의 경우에 Ba/Bi/Sr의 조성비는 0.35/0.25/0.4를 나타내었다.

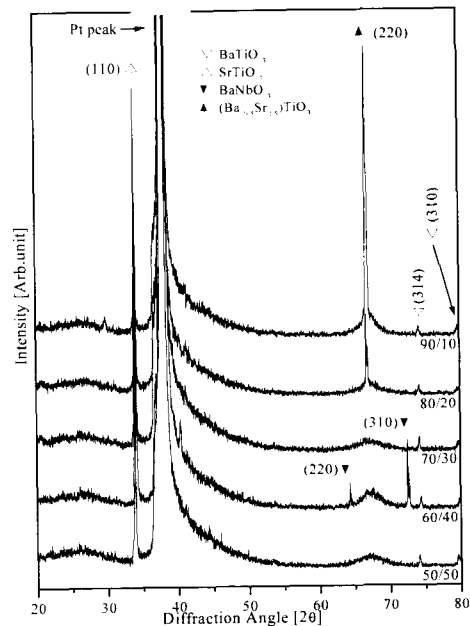
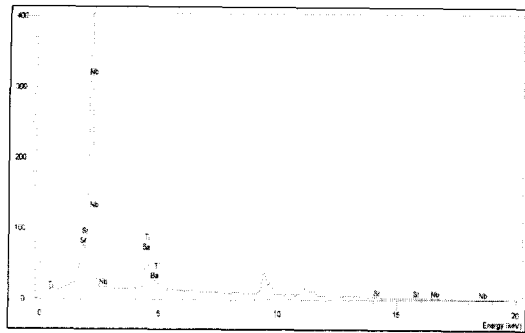


그림 2. Ar/O₂ 비에 따른 BSNT 박막의 X-선 회절모양.

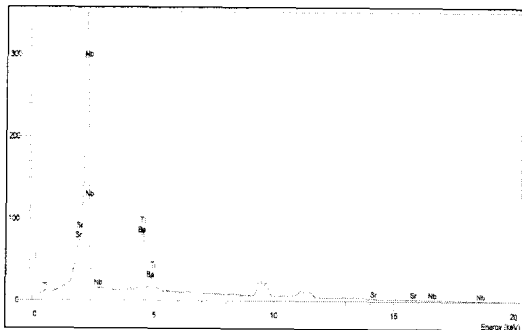
Fig. 2. XRD patterns of the BSNT thin films with the Ar/O₂ ratios.

그림 4는 Ar/O₂ 비에 따른 depth profile을 나타내고 있다. BSNT 박막 내에서 Ba, Sr, Nb, Ti의 조성은 거의 일정하였으며, 하부전극인 Pt 내에 박막의 원자들이 확산되지 않았음을 나타내고 있다. 이것은 계면에서 Nb의 첨가에 의해 BST 박막 경우에 나타나는 Ti의 하부전극 Pt층 안으로의 확산을 저하시켰다고 사료된다. 이러한 원자들의 확산 방지는 BST 박막에서 나타나는 누설전류특성이나 비대칭적인 정전특성, 유전손실특성을 개선할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 Ar/O₂ 비가 60/40에서

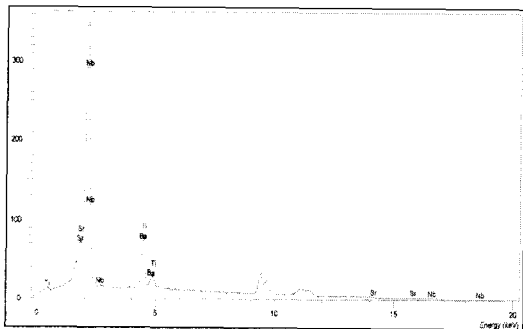
증착한 BSNT 박막의 경우에는 XRD 및 AES 결과
를 통해 BSNT 박막 내에 BaTiO₃, SrTiO₃ 및
BaNbO₃가 균일하게 형성되었을 것으로 생각된다.



(a) 50/50



(b) 70/30

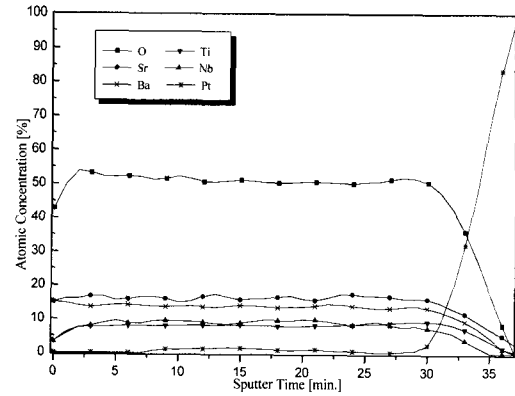


(c) 90/10

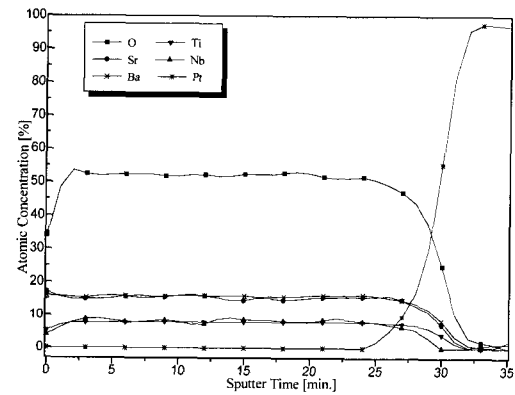
그림 3. Ar/O₂ 비에 따른 BSNT 박막의 EDS
조성 분석 (a)Ar/O₂=50/50.

(b)Ar/O₂=70/30 (c)Ar/O₂=90/10.

Fig. 3. The composition ratio analysis of the
BSNT thin films with the Ar/O₂ ratio .
(a)Ar/O₂=50/50, (b)Ar/O₂=70/30,
(c)Ar/O₂=90/10.



(a) Ar/O₂ = 60/40



(b) Ar/O₂=80/20

그림 4. Ar/O₂ 비가 60/40, 80/20에서 증착한
BSNT 박막의 depth profile.

(a) Ar/O₂=60/40, (b) Ar/O₂=80/20.

Fig. 4. The depth profile of the BSNT thin films
deposited at the condition of 60/40, 80/20
Ar/O₂ ratio.

(a) Ar/O₂=60/40, (b) Ar/O₂=80/20.

4. 결 론

본 연구에서는 일반소성법으로 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Nb_{0.1}Ti_{0.9})O₃
타겟을 제조하고, 제조한 타겟으로 RF sputtering
method를 이용하여 BSNT 박막을 Ar/O₂ 비를 달
리하여 증착하여 구조적 특성을 조사하였으며, 다
음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ar/O₂ 비를 60/40으로 하여 증착한 BSNT 박막의 경우, 정방정 구조의 BaTiO₃, SrTiO₃ 및 BaNbO₃ 상이 나타났다.
2. (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Nb_{0.1}Ti_{0.9})O₃의 조성비를 갖는 타겟으로 증착한 박막의 조성비의 경우, 타겟의 조성(Nb : Ti = 0.1 : 0.9)과는 달리 Nb/Ti의 조성비는 0.5/0.5를 나타내었다.
3. Depth profile 측정 결과, 각각의 BSNT 박막에서 Ba, Sr, Nb, Ti의 조성은 박막 깊이에 관계없이 거의 일정한 조성을 나타내었으며, 하부전극 Pt층 내부로의 확산은 없었다.
4. BSNT 박막은 Ar/O₂ 비를 60/40으로 하여 증착한 경우에, 박막과 하부전극간의 계면에서 박막의 원자들의 하부전극 내부로의 확산이 나타나지 않는 우수한 구조적 특성을 나타내었다.

- dielectric properties of selected compositions in the BaO-TiO₂-Nd₂O₃ system," *Ber. Dt. Keram. Ges.*, Vol. 55(7), p. 346, 1978.
- [8] L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information writing mechanism in thin film MFIS structures," *Ferroelectrics*, Vol. 143, p. 109, 1992.
 - [9] 신승창, 이문기, 정장호, 배선기, 이영희, "Ar/O₂ 비에 따른 BST 박막의 전기적 특성" *한국전기전자재료학회지*, 12권, p. 435, 1999.

참고 문헌

- [1] A. F. Tasch Jr and L. H. Parker, "Memory cell, and technology issues for 64- and 256-Mbit one-transistor cell MOS DRAMs", *Proceedings of the IEEE*, Vol. 77, No. 3, 1989.
- [2] W. P. Noble, K. Wakino, and K. Minai, "Fundamental limitations on DRAM storage capacitors", *IEEE Circuit and Devices Magazine*, p. 45, 1985.
- [3] 이상철, 임성수, 정장호, 배선기, 이영희, "기판온도에 따른 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 구조적 특성", *한국전기전자재료학회 1999 춘계학술대회논문집*, p. 649, 1999.
- [4] 류기원, 정장호, 이문기, 이영희, "RF sputtering을 이용한 차세대 유전체 박막용 BaTiO₃ 세라믹스 박막의 제조 및 전기적 특성에 관한 연구", *한국전기전자재료학회지*, 12권, p. 254, 1999.
- [5] M. Azuma and O. Renoult, "Electrical characteristics of high dielectric constant materials for integrated ferroelectrics", *Proc. 4th ISIF*, p. 109, 1992.
- [6] L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information writing mechanism in thin film MFIS structures, ferroelectrics", Vol. 143, p. 239, 1993.
- [7] T. Jaakola and G. Wilson, "Ceramics and