

Ar/O₂비에 따른 (Bi,Ba,Sr)TiO₃(BBST) 박막의 구조적 특성

김정태*, 이상철*, 이성갑***, 배선기**, 이영희*

*광운대학교 전자재료공학과 **인천대학교 전기과 ***서남대학교 전자전기공학과

The structural properties of the (Bi,Ba,Sr)TiO₃(BBST) thin films with Ar/O₂ rates

Jung Tae Kim*, Sang Chul Lee*, Sung Gap Lee***, Seon Ki Bae**, Young Hie Lee*

* Kwangwoon University ** Incheon University *** Seonam University

Abstract - The (Bi,Ba,Sr)TiO₃(BBST) thin films were fabricated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by RF sputtering method. We investigated the effects of Ar/O₂ rates on the structural properties of BBST thin films. Decreasing the O₂ rates, the intensity of BaBi₄Ti₄O₁₅ and Bi₄Ti₃O₁₂ peaks were increased but the (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ peak was decreased. In the case of BBST thin films deposited with condition of 90/10(Ar/O₂) ratio, the composition of Ba/Sr/Bi was 0.35/0.4/0.25. Also, in the BBST thin films deposited with condition of 80/20(Ar/O₂) ratio, the composition of Ba,Sr and Ti were relatively uniform. But the component of Bi and Ti were diffused into the Pt layers.

믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발원료는 BaCO₃(순도 99%), SrCO₃(순도 98%), TiO₂(순도 99%), Bi₂O₃(순도 99%)를 사용하였다. BaCO₃, SrCO₃, TiO₂, Bi₂O₃를 각각의 몰비(Ba : Bi : Sr = 0.3 : 0.3 : 0.4)로 평량한 후, 분산매로서 에틸알콜과 지르코니아 물을 이용하여 볼밀을 수행하였다. 혼합분쇄한 시료를 100℃ 전기오븐에 24시간 동안 건조한 후 3wt%의 PVA를 첨가하여 알루미늄 유발에 넣어 혼합 분쇄하였다. 혼합분쇄한 시료를 100 mesh의 체로 체치기를 하였으며, 원통형 금형(φ=2 inch)에 넣고 일정 압력(0.8 ton)을 가해 성형을 하였다. 성형한 시료를 850℃에서 2시간 하소하였다. 이와 같은 타겟의 제조공정을 그림1에 나타내었다.

1. 서 론

산업사회의 발전에 따라 전자소자는 소형화 및 경량화가 진행되고 있으며, 특히 반도체 분야에서는 기존의 SiO₂를 대체하기 위한 유전체로서 PZT, PLZT, BaTiO₃(BT), (Ba,Sr)TiO₃(BST) 등의 고유전율 세라믹스 재료에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.[1],[2] 이러한 세라믹스 중 BST 세라믹스는 우수한 유전특성과 안정적인 온도 특성을 가지고 있어서 DRAM 등 메모리 소자의 유전체 재료로서 많은 관심을 받았다.[3] 하지만 기존에 사용되던 금속전극에 따른 유전율의 감소 및 누설전류, 피로특성 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점은 박막 내부 및 박막과 전극간의 계면에서 발생하는 산소결함에 의한 것으로 알려져 있으며, 또한 공정상의 식각에 대한 문제점을 야기시키고 있다. 이에 따라 산화물 전극을 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 산화물 전극의 사용은 금속전극에 비해 식각의 문제점은 해결하였으나, 산소결함에 따른 유전특성 및 전기적 특성에 대한 문제점을 가지고 있다.[4],[5]

따라서 본 연구에서는 열처리 온도를 낮추며, 금속 전극과의 계면에서 Bi-Ti 층을 형성하여 계면특성을 개선하는 것으로 알려져 있는 Bi를 첨가하여 (Bi_{0.3}Ba_{0.3}Sr_{0.4})TiO₃ 세라믹스 타겟을 제조하였으며, RF sputtering method를 이용하여 (Bi,Ba,Sr)TiO₃(BBST) 박막을 증착하였다. 이 때 산소비에 따른 박막특성을 조사하기 위해 공정조건 중에 Ar/O₂ 비를 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10로 변화시켰으며, 이에 따른 결정 성장 및 계면 특성 등의 구조적 특성을 조사하여 메모리 소자에 유전체 재료의 응용가능성에 대해 고찰하였다.

제조한 (Ba_{0.3}Bi_{0.3}Sr_{0.4})TiO₃ 세라믹스 타겟을 이용하여 Pt/TiO₂/SiO₂/Si의 기판 위에 RF sputtering method를 이용하여 BBST 박막을 증착하였다. 증착시 공정조건으로 증착 압력은 3×10⁻³ [Torr]였고, RF Power는 80 W, 증착 시간은 90 [min.]으로 고정하였으며, 산소결함을 조사하기 위해 Ar/O₂ 비를 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10으로 변화하였다. 이러한 공정조건하에서 증착한 BBST 박막을 600℃에서 1시간 열처리를 하였다. 각각의 BBST 박막에 증착조건을 표 1에 나타내었다.

2.2 측 정

Ar/O₂비에 따른 BBST 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 측정을 하였다.

2. 실 험

2.1 (Bi,Ba,Sr)TiO₃(BBST) 박막제조

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용할 타겟을 제조하기 위하여 (Ba_{0.3}Bi_{0.3}Sr_{0.4})TiO₃ 벌크 세라

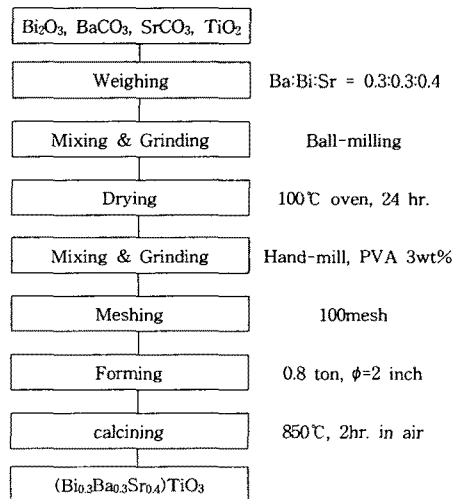


그림 1. BBST 타겟의 제조공정

표 1. BBST 박막의 증착 조건

타겟	(Bi _{0.3} Ba _{0.3} Sr _{0.4})TiO ₃ (bulk)
기관	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
RF Power	80(W)
증착 압력	3 × 10 ⁻³ [Torr]
증착시간	90(min.)
Ar/O ₂	50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10

3. 결과 및 고찰

그림 2는 각각의 Ar/O₂ 비에 따른 BBST 박막의 X-선 회절 분석을 나타내고 있다. 모든 박막에서 BaTiO₃와 SrTiO₃ 상의 피크가 나타났으며, Ar/O₂ 비가 50/50, 70/30에서 증착한 BBST 박막에서는 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 상의 피크가 나타났다. 또한 Ar/O₂ 비가 80/20, 90/10에서 증착한 BBST 박막에서는 BaBi₄Ti₄O₁₅와 Bi₄Ti₃O₁₂ 상의 피크가 나타났다. 이와 같이 높은 산소비에서는 정방정 구조를 가지는 BaTiO₃, SrTiO₃, (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 상이 형성되었으며 높은 회절강도를 나타내었지만, 산소비가 낮아짐에 따라 정방정구조의 BaBi₄Ti₄O₁₅와 사방정구조의 Bi₄Ti₃O₁₂ 상이 나타났다. 이는 낮은 산소비에 따라 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 상에서 BaBi₄Ti₄O₁₅와 Bi₄Ti₃O₁₂ 상으로 재결합과정이 일어났기 때문으로 생각된다. Ar/O₂ 비가 90/10에서 증착한 BBST 박막의 경우에는 80/20에서 증착한 BBST 박막에서 보다 BaBi₄Ti₄O₁₅와 Bi₄Ti₃O₁₂ 피크가 낮은 회절강도를 가지고 있다. 이는 낮은 산소 비에 따라 BaBi₄Ti₄O₁₅와 Bi₄Ti₃O₁₂ 상 형성이 억제되어 나타난 것으로 생각된다. 따라서 BaBi₄Ti₄O₁₅와 Bi₄Ti₃O₁₂ 상의 형성을 위한 최적의 Ar/O₂ 비는 80/20으로 생각된다.

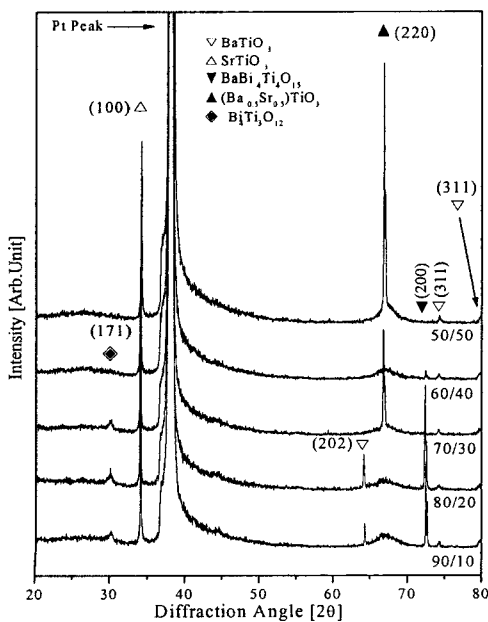
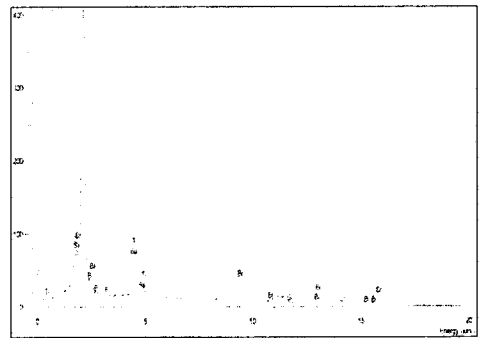
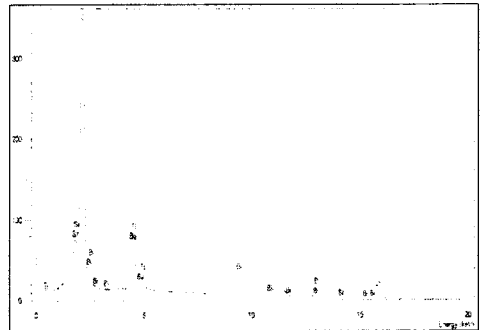


그림 2. Ar/O₂ 비에 따른 BBST 박막의 X-선 회절

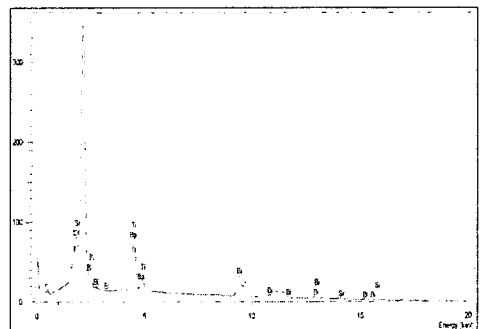
그림 3은 각각의 Ar/O₂ 비에 따른 BBST 박막의 EDS 분석 결과이다. Ar/O₂ 비가 50/50, 70/30일 때 증착한 BBST 박막의 조성은 Bi의 조성비가 낮게 나타났다. 하지만, 산소 분압이 낮아지는 Ar/O₂ 비가 90/10일 경우에 증착한 BBST 박막에서는 타겟의 조성비와 유사한 조성비를 나타내었다. 이는 Ba, Sr, Ti 원자에 비해 무거운 Bi 원자가 높은 산소 분압에 의해 다른 원자들 보다 적게 스퍼터링 되어 나타난 것으로 생각된다. Ar/O₂가 90/10에서 증착한 BBST 박막의 경우에 Ba/Sr/Bi의 조성비는 0.35/0.4/0.25를 나타내었다.



(a) 50/50



(b) 70/30



(c) 90/10

그림 3. Ar/O₂ 비에 따른 BBST 박막의 EDS 조성

그림 4는 Ar/O₂ 비가 60/40과 80/20에서 증착한 BBST 박막의 depth profile을 나타내고 있다. Ba, Sr, Ti의 경우에 측정된 BBST 박막내부에서 일정한 조성을 나타내고 있다. 하지만 Ar/O₂비가 80/20에서 증착한 BBST 박

막의 경우, Bi가 박막 표면에서 낮은 조성을 나타내고 있다. 이는 박막 제조 시에 실행한 열처리 과정에서 낮은 용융점을 가지는 Bi가 휘발하였기 때문으로 생각된다. 그리고 BBST 박막과 하부전극 Pt 층간의 계면에서 Bi와 Ti이 Pt층 내부에서 일정조성이 나타내고 있으며, BBST 박막에서 전극과의 가까운 영역에서 Bi 조성이 적어짐을 알 수 있다. 이는 계면에서 사방정 구조를 가지는 Bi-Ti 상이 하부전극인 Pt 층과 BBST 박막의 사이에 형성되었음을 나타낸다. 이러한 BBST 박막과 하부전극 Pt층 사이에서 형성된 Bi-Ti 상은 유전특성 및 전기적 특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다.

1. Ar/O₂비에서의 산소가 감소함에 따라 BBST 박막에는 정방정구조의 BaBi₄Ti₄O₁₅와 사방정구조의 Bi₄Ti₃O₁₂ 피크의 회절강도는 증가하였으나, (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 피크의 회절강도는 감소하였다.
2. Ar/O₂ 비가 90/10에서 증착한 BBST 박막에서의 Ba/Sr/Bi의 조성비는 0.35/0.4/0.25 이었다.
3. 제조한 BBST 박막에서의 Ba, Sr, Ti의 조성은 비교적 균일하였으며, Bi와 Ti는 일부 Pt 층내로 확산되었다.
4. Ar/O₂ 비가 80/20일 경우, BBST 박막과 하부전극간의 계면에서 Bi-Ti 상의 형성이 나타났다.

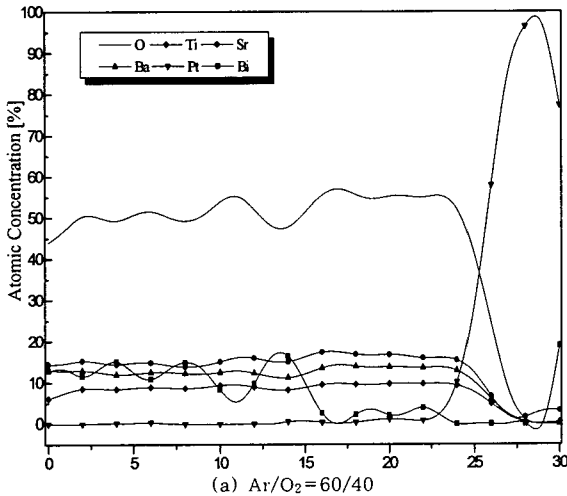
이상의 결론으로부터 Ar/O₂비가 80/20에서 증착한 BBST 박막이 비교적 우수한 구조적 특성을 나타내었으며 또한 BBST 박막과 하부전극간의 계면에서 나타나는 Bi-Ti 상의 형성은 유전특성 및 전기적 특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다.

[참 고 문 헌]

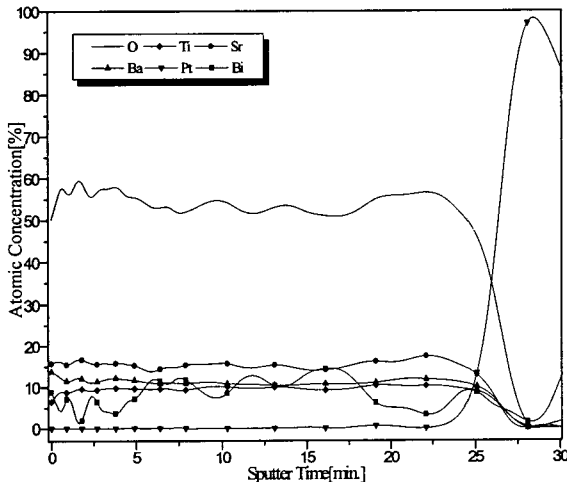
- [1] A. F. Tasch Jr and L. H. Parker, "Memory Cell, and Technology Issues for 64- and 256-Mbit One- Transistor Cell MOS DRAMs", Proceedings of the IEEE, Vol.77, No. 3, 1989.
- [2] W. P. Noble et al., "Fundamental Limitations on DRAM Storage Capacitors", IEEE Circuit and Devices Magazine, pp.45~51, 1985.
- [3] M. Azuma et al., "Electrical characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrated Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, pp.109~117, 1992.
- [4] L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information Writing Mechanism in Thin Film MFIS-Structures, Ferroelectrics", Vol.143, pp.239~250, 1993.
- [5] Yoichi Miyasaka, "High Dielectric (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films for ULSI DRAM Application", Extended Abstracts of 1995 International Conference on Solid State Device and Materials, Osaka, pp.506~508, 1995.

감사의 글

본 논문은 2001년도 기초전력공학 공동연구소의 단기과제 연구비에 의하여 연구된 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다. (9005-16)



(a) Ar/O₂=60/40



(b) Ar/O₂=80/20

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

4. 결 론

본 연구에서는 일반소성법으로 BBST 타겟을 제조하였으며, Ar/O₂비를 달리하여 RF Sputtering method로 BBST 박막을 증착하였다. 이러한 BBST 박막의 구조적 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.