

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 rates

남성필*, 이상철*, 김지현*, 박인길**, 이영희*

(Sung Pill Nam*, Sang Chul Lee*, Ji Heon Kim*, In Gil Park**, Young Hie Lee*)

Abstract

In this study, the electrical 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 rates 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. 서 론¹⁾

반도체 산업의 발전에 따라 고용량의 메모리 소자 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.^{1,2)} 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.³⁾

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 계열의 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 Ba세라믹스는 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.⁴⁾ 이러한 단점을 보완하기 위해 Sr을 치환한 (Ba,Sr)TiO₃[BST] 세라믹스를 제작하여 온도 의존성의 안정화를 이루었지만 높은 소결온도에 따른 공정상의 문제점과 전극과의 계면에서의 산소결함에 의해 나타나는 누설전류 등의 단점이 고용량 메모리 소자의 개발을 위해 해결하여야 할 점으로 남아있다.^{5,6)}

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax : 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr

** : 신성대 전자정보통신과

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. 이때 Ar/O₂ 비에 따른 결정 성장 및 계면 특성 등의 구조적 특성을 조사하여 메모리 소자의 유전체 재료의 응용가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용한 타겟을 제조하기 위하여 (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃ 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발원료는 BaCO₃, SrCO₃, TiO₂, Nb₂O₅를 사용하였고, 타겟의 조성비에 따라 Ba : Sr : Ti : Nb = 0.5 : 0.5 : 0.9 : 0.1으로 평량한 후, 분산매로서 에틸알콜과 지르코니아 불을 이용하여 불밀을 하였다. 불밀을 하여 혼합한 시료를 100℃ 전기오븐에 24시간 동안 건조하였다. 소결성을 향상시키기 위해 binder(3wt% PVA)를 첨가하여 체가름 한 후, 원통형 금형($\phi=2$ inch)에 넣고 프레스를 이용하여 0.8 kg/cm²의 압력을 가해 성형을 하였다. 성형한 시료는 1250℃에서 2시간 하소하였으며, RF sputtering method에 사용하기 위해 표면을 연마하였다. 이상의 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Nb_{0.1}Ti_{0.9})O₃ 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/O₂ 비를 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 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.

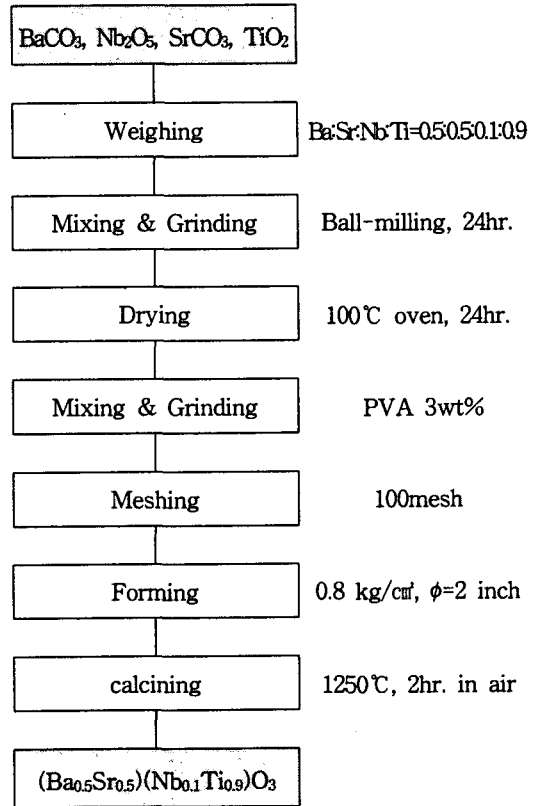


그림 1. BSNT 타겟의 제조공정

Fig. 1. Manufacturing process of BSNT target

표 1. BSNT 박막의 공정조건

Table 1. Process condition of 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 분석을 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. 이는 Ar/O₂ 비에서 산소의 비가 감소하여 BaTiO₃와 SrTiO₃의 상이 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 상으로 재결정화되어 나타난 것으로 생각된다. Ar/O₂ 비가 60/40에서 증착한 BSNT 박막에서는 정방정 구조의 BaNbO₃ (220), (310)의 피크가 나타났다. 이는 BaTiO₃와 SrTiO₃, BaNbO₃로 이루어진 복합페로브스카이트가 형성되었음을 알 수 있으며, 이러한 BaNbO₃의 형성에 따라 유전특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다.

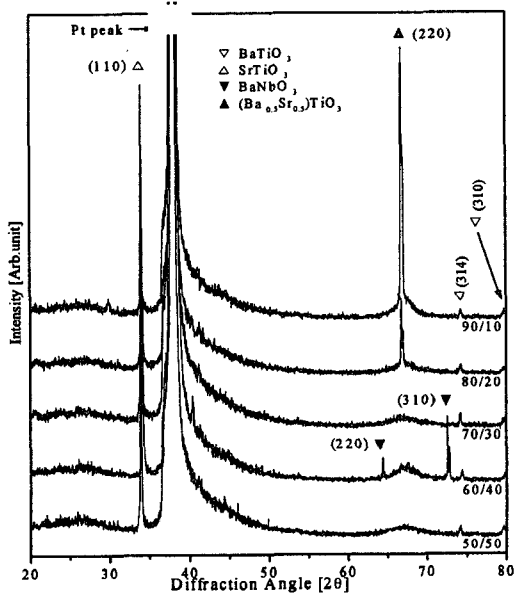
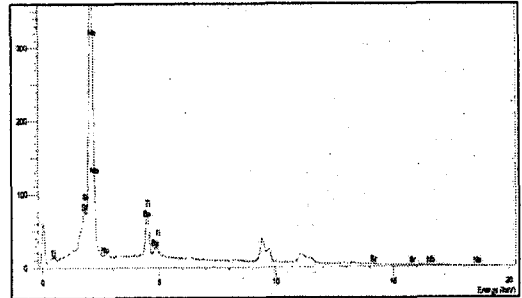


그림 2. Ar/O₂ 비에 따른 BSNT 박막의 X-선 회절

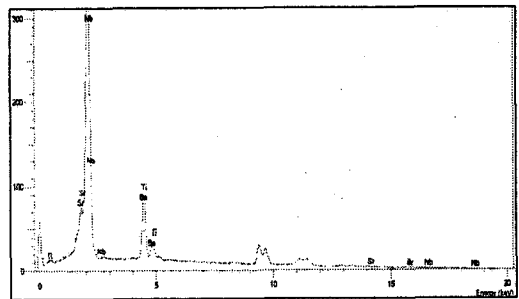
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of BSNT thin films with Ar/O₂ rates

그림 3은 Ar/O₂ 비에 따른 BSNT 박막의 EDS 조성 분석 결과를 나타내고 있다. 각각의 Ar/O₂ 비에 관계없이 거의 일정한 조성을 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 원소

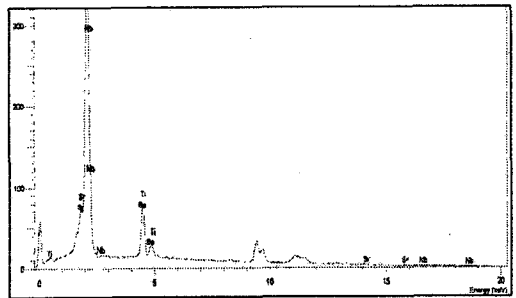
들의 조성에 비해 상대적으로 적게 첨가되었으나, 증착한 BSNT 박막에서는 Ba와 Sr 및 Nb과 Ti의 조성이 동일하게 나타났다. 그러므로 XRD와 EDS 분석을 통한 BSNT 박막의 최적 조건은 Ar/O₂비가 60/40일 때로 사료된다.



(a)50/50



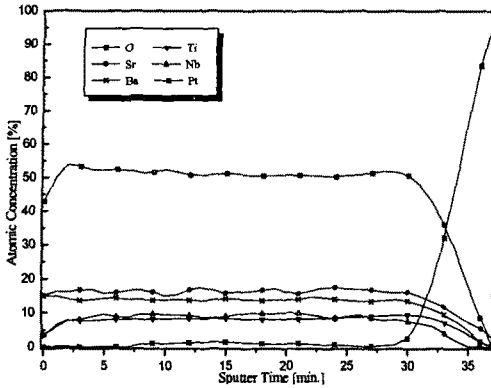
(b)70/30



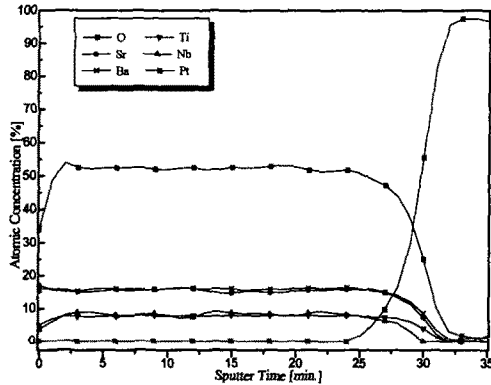
(c)90/10

그림 3. Ar/O₂ 비에 따른 BSNT 박막의 조성

Fig. 3. Composition ratio of BSNT thin films with Ar/O₂ rates



(a) Ar/O₂ = 60/40



(b) Ar/O₂ = 80/20

그림 4. Ar/O₂ 비에 따른 BSNT 박막의 depth profile

Fig. 4. Depth profile of BSNT thin films with Ar/O₂ rates

그림 4는 Ar/O₂ 비에 따른 depth profile을 나타내고 있다. BSNT 박막 내에서 Ba, Sr, Nb, Ti의 조성은 일정하며, 하부전극 Pt 내에 이런 성분들이 확산되지 않았음을 나타내고 있다. 이것은 계면에서 Nb의 첨가가 BST 박막에서 나타나는 Ti의 확산을 저하시켰다고 사료된다. 또한 Ar/O₂ 비가 60/40에서 증착한 BSNT 박막의 경우에는 박막내에 BaTiO₃, SrTiO₃, BaNbO₃가 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 일반소성법으로 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Nb_{0.1}Ti_{0.9})O₃ 타겟을 제조하였고, 제조한 타겟으로 RF sputtering method를 이용하여 BSNT 박막을 Ar/O₂ 비를 달

리하여 증착하고 구조적 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ar/O₂ 비를 60/40으로 하여 증착한 BSNT 박막의 경우, BaTiO₃, SrTiO₃, BaNbO₃ 상이 나타났다.
2. (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Nb_{0.1}Ti_{0.9})O₃의 조성비를 갖는 타겟으로 증착한 박막의 조성비는, 타겟의 조성(Nb : Ti = 0.1 : 0.9)과는 달리 Nb : Ti = 0.5 : 0.5 이었다.
3. depth profile의 결과, 각각의 BSNT 박막에서 Ba, Sr, Nb, Ti의 조성은 박막 깊이에 관계없이 균일한 조성을 나타내었으며, 하부전극 Pt층으로의 확산은 없었다.
4. BSNT 박막은 Ar/O₂ 비를 60/40으로 하였을 때, 박막 및 박막과 하부전극간의 계면에서 우수한 구조적 특성을 나타내었다.

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 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] M. Azuma et al., "Electrical characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrated Ferroelectrics," Proc 4th ISIF, pp. January, 1985
- [6] L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information Writing Mechanism in Thin Film MFIS-Structures,"Ferroelectrics, Vol. 143, pp. 109-117, 1992.