

RF Magnetron 스퍼터링법으로 성장시킨 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 박막의 특성

Preparation and Properties of Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering Method

최원석*, 장범식*, 김진철**, 박태석**, 이준신*, 홍병유*

(Won Seok Choi*, Bum Sik Jang*, Jin Cheol Kim**, Tae Seok Park**, Junsin Yi*, Byungyou Hong*)

Abstract

We investigated the structural and electrical properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (BZT) thin films with a mole fraction of x=0.2 and a thickness of 150 nm. BZT films were prepared on Pt/SiO₂/Si substrate with the various substrate temperature by a RF magnetron sputtering system. When the substrate temperature was above 500 °C, we obtained multi-crystalline BZT films oriented to (110), (111), and (200) directions. As the substrate temperature increases, the films are crystallized and their dielectric constants become high. C-V characteristic curve of the film deposited at high temperature is more sensitive than that of the film deposited at low temperature. The parameters of the BZT film are as follows; the dielectric constants(dissipation factors) at 1 MHz are 95(0.021), 140(0.024), and 240(0.033) deposited at 400, 500, and 600 °C, respectively; the leakage currents at 666.7 kV/cm are 5.73, 23.5, and 72.8×10⁻⁸ A/cm² for the films deposited at 400, 500, and 600 °C, respectively. The BZT film deposited at 400 °C shows stable electrical properties, but dielectric constant for application is a little small.

Key Words : RF magnetron sputtering, Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (BZT), Thin Film, MLCC(Multi-layer Ceramic Capacitor)

1. 서론

Giga-bit DRAM용 유전체 재료나 높은 유전율을 필요로 하는 MLCC(Multi-layer Ceramic Capacitor)와 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)용 유전체로서 페로브스카이트 구조를 가지는 (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ (BST)[1~5], Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (BZT)[6,7], Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT)[8] 등이 최근 연구

되어지고 있다. Zr은 Sr과 마찬가지로 큐리온도를 낮추거나, 온도에 대한 유전율곡선을 완화시켜 온도 특성을 개선하는데 중요한 성분이다[9]. Ti이온이 Ti⁴⁺에서 Ti³⁺로 전이하여 야기되는 electron hopping 현상과 같은 박막내부의 전기적인 결함을 일으키는 데 반해, Zr은 화학적으로 Ti보다 훨씬 안정하여 다른 가전자를 가지는 상태로 전이되지 않는다[7]. 또한, Zr의 치환량이 증가하면 결정성장을 억제하여 유전상수는 작아지지만 누설전류가 줄어든다고 보고 되고 있다[6]. 이것은 Zr⁴⁺이온이 Ti⁴⁺이온에 비해 상대적으로 큰 이온반경을 가지기 때문이다[3]. 기존에 고유전율 재료로 BST 박막이 많이 연구되어왔지만, 본 실험에서는 BaTiO₃계 물질을 기본으로 하여 Zr을 첨가하여 그 특성을 제어할 수 있는 BZT 박막을 사용하였다. BZT 박막은 페로브스카이트 구조의 ABO₃ 화합물에서 BST와 같이 BaTiO₃의 A site를

* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300 성균관대학교,
Fax : 031-290-7191
E-mail : feelws@mail.skku.ac.kr)

** : 삼성전기 기술총괄
2001년 3월 26일 접수, 2001년 4월 11일 1차 심사완료
2001년 5월 23일 2차 심사완료, 2001년 6월 12일 3차
심사완료

치환하는 대신 B site를 치환하여 얻은 박막으로, BZT는 BST와 비슷한 유전상수를 가지면서도 작은 누설전류 특성을 가진 물질로 보고되고 있다[6]. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃는 Zr과 Ti의 mole fraction이 매우 중요하며, 현재까지 보고된 내용으로 0.2/0.8의 Zr/Ti mole fraction이 가장 우수한 특성을 보인다[10]. 이렇듯 BZT 박막은 고주파에서도 좋은 유전특성을 가지며, 차세대 DRAM 유전체로서 사용이 가능하지만 그간 진행되어진 연구가 많지 않다. 본 실험을 통해 BZT 박막을 스퍼터링법으로 증착하여, Zr과 Ti의 mole fraction을 0.2/0.8로 고정된 후, BZT 물성을 평가하여 차세대 고용량 절연 박막 재료로서의 가능성을 살펴보았다.

2. 실험

실험에 사용된 기판은 열산화막을 400 nm 성장시킨 p-type Si wafer를 아세톤, 메탄올, 및 증류수 속에서 각각 10분간 초음파 세척한 후, 하부전극용 Pt를 RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 성장시킨 Pt(150 nm)/SiO₂(400 nm)/Si 구조의 기판을 사용하였다. Pt 성장시의 기판온도는 400 °C, RF 파워는 120 W, 성장압력은 5×10⁻³ Torr 이었다. BZT 박막은 이와 같이 제작된 Pt/SiO₂/Si 기판을 2 cm×2 cm 크기로 잘라서 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 2 inch 타겟

표 1. BZT 박막의 증착조건.

Table 1. Deposition conditions of BZT thin films.

Sputtering parameter	Conditions
Target	Sintered BZT ceramic target
Substrate	Pt(150 nm)/SiO ₂ /Si
T-S distance	65 mm
Ar vs. O ₂ ratio	4 : 1
Base pressure	2.0×10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	5.0×10 ⁻³ Torr
Deposition time	1 hour
RF power	80 W
Substrate temperature	400 °C, 500 °C, 600 °C
Film thickness	150 nm

Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃를 사용하여 증착하였다. 스퍼터링을 하기 전, 반응실내의 불순물을 제거하기 위하여 반응실의 초기 진공도를 2×10⁻⁶ Torr로 1시간동안 유지했으며, 타겟 표면의 오염물질을 제거하고 플라즈마의 안정화를 위해 서터를 달고 80 W의 RF 파워와 Ar가스 분위기에서 10분간 pre-sputtering을 수행한 뒤, 산소를 주입하였다. 증착시 Ar과 O₂의 가스비는 4:1로 고정하고(Ar:12 sccm, O₂:3 sccm), 기판온도를 400 °C, 500 °C와 600 °C로 변화시켜 BZT 박막을 증착하였다. BZT 박막의 스퍼터링 조건들을 표 1에 정리하였다. BZT 박막 커패시터 제작의 마지막 공정으로 전기적 특성 분석을 위해 상부전극용 Pd(두께 150 nm)를 상온에서 지름이 0.2 mm인 shadow mask를 사용하여 thermal evaporator로 증착하였다. 커패시터의 면적은 광학적 현미경으로 측정하였으며, 제조된 박막의 두께와 표면상태는 surface profiler (Tencor Alpha-Step 500)와 주사전자 현미경(SEM, Hitachi S-2150)을 사용하여 측정하였고, 박막의 결정구조 고찰을 위하여 XRD(X-ray diffraction, Mac Science M18XHF-SRA) 분석을 수행하였다. MIM 구조를 갖는 박막의 전류-전압 특성은 pA meter/dc voltage source(HP 4140B)를 사용하여 측정하였고, BZT 박막의 유전특성을 측정하기 위하여 multi-frequency LCR meter(HP 4275A)를 사용하여 측정 후 유전상수를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 400 °C에서부터 600 °C까지 온도를 가변하여 증착한 상부전극 증착전의 BZT 박막의

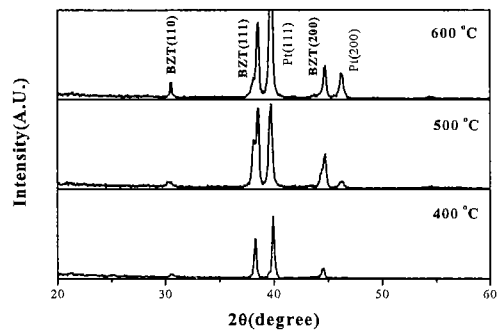


그림 1. 증착온도에 따른 BZT 박막의 XRD 패턴.
Fig. 1. XRD patterns of the BZT thin films deposited at different substrate temperatures.

XRD 패턴을 보여준다. 열처리를 하지 않고도 모든 조건의 박막에서 (111), (200) 방향으로 강한 결정 페로브스카이트 BZT 피크가 나타나고 있다. 400 °C에서 매우 약하게 나타났던 (110) 방향의 BZT 피크와 (200) 방향의 BZT 피크가 증착온도가 증가함에 따라 X-선의 회절강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 결정성의 향상에 기인한다고 판단된다. 또한, 특별한 이차상형성은 발견할 수 없었다. 500 °C부터 (200) 방향의 Pt 피크가 확인되고, 증착온도가 증가함에 따라 (111) 방향의 Pt 피크의 강도가 커지는 것으로 보아 하부기판(Pt)도 증착온도의 영향을 받는 것으로 사료된다.

그림 2는 BZT 박막의 증착온도별 미세구조변화를 보여주는 평면 SEM 사진이며, 배율은 2만배이다. 400 °C에서 증착된 시편에서는 특별한 결정립을 확인할 수 없다. 반면에, 500 °C에서 증착된 시편에서는 국부적으로 성장된 0.05~0.15 μm 크기

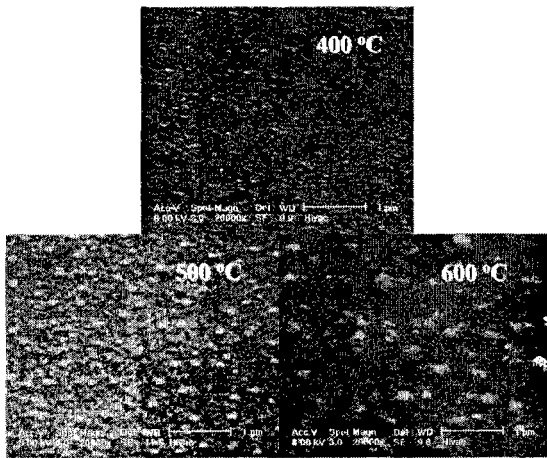


그림 2. 증착온도에 따른 BZT박막의 SEM사진.
Fig. 2. SEM pictures of the BZT thin films deposited at different substrate temperatures.

의 결정립을, 600 °C에서는 0.1~0.3 μm 크기의 결정립이 성장된 것을 확인할 수 있으며, 전반적으로 증착온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. SEM 결과는 XRD 분석 결과와 마찬가지로 증착온도가 증가할수록 박막의 결정성이 향상됨을 증명하여 주며, 이는 기판온도의 증가에 따라 박막표면에서의 원자들의 이동도가 증가하여 결정성 향상에 기여하기 때문이다.

1 MHz에서 측정된 Pd/BZT/Pt MIM 커패시터

구조 박막의 C-V(Capacitance-Voltage) 특성을 그림 3에 나타내었다. 전반적으로 BST[4], PZT[8] 계열의 물질과 비슷한 특성을 보여 주고 있으며, 400 °C와 500 °C에서 증착된 시편에선 상유전특성을 나타내고 있다. 400 °C에서 증착된 시편의 C-V 곡선은 인가한 전압에 관계없이 일정하게 정전용량 값을 유지하는 반면, 500 °C와 600 °C에서 증착된 시편은 그림에서와 같이 인가한 전압에 민감하게 변화하였다. 500 °C에서 증착된 시편은 0 V를 중심으로 대칭적인 모습을 나타내고 있으며, 인가전압이 증가함에 따라 정전용량 값이 작아지는 것은 기존에 발표된 다른 물질들과 마찬가지로 전극과 유전체 사이에 공간전하영역(space charge region)이 형성되었기 때문인 것으로 판단된다[11]. 600 °C에서 증착된 시편은 10 V에서 최대정전용량(C_{max}) 대비 정전용량(C)의 비가 0.936의 값을 가지고, 0 V를 중심으로 비대칭적인 모습을 나타내며, 2 V에서 스위칭 전압을 가진다. 이는 XRD의 결과나 SEM사진을 통해서 볼 수 있듯이 박막의 결정화가 진행되어 BZT 박막이 강유전성을 나타내고 있기 때문이다.

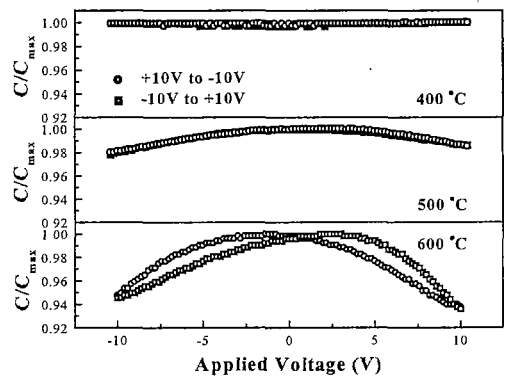


그림 3. 1 MHz에서 측정된 증착온도에 따른 MIM 구조 BZT박막의 C-V 특성

Fig. 3. Capacitance-Voltage characteristics of the MIM capacitor with BZT deposited at different substrate temperatures(at 1MHz).

10 kHz에서 1 MHz까지 주파수를 변화시키면서 측정된 유전율(ϵ_r)과 유전손실($\tan \delta$)의 변화를 그림 4에 나타내었다. 150 nm 두께의 BZT 박막이 열처리를 하지 않고도 높은 유전상수를 가지는 것을 확인할 수 있다. 400 °C에서 증착한 시편의 유전상수

는 약 100정도의 값을 가지고, 500 °C는 약 150, 600 °C는 약 250의 유전상수를 나타낸다. 증착온도가 증가함에 따라 유전상수가 현저히 증가하는 것을 알 수 있으며, 측정주파수에 관계없이 거의 일정한 값을 가진다. 따라서, 앞서 보여지는 그림 2의 SEM 사진과 XRD 분석결과를 비교하여 보면, 박막의 결정화가 진행됨에 따라 유전상수가 증가한다는 것을 알 수 있다. 유전손실은 400 °C의 시편은 0.019(10 kHz)에서 0.033(1 MHz)으로 큰 차이가 없지만, 동일한 주파수범위(10 kHz~1 MHz)에서 500 °C에서 증착된 시편의 유전손실 값은 0.022에서 0.065, 600 °C의 시편은 0.025에서 0.07로 측정주파수에 따른 유전손실의 차가 크다. 특히, 200 kHz 이상의 측정주파수에서 500 °C와 600 °C에서 증착된 박막의 $\tan \delta$ 값이 더 커지는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 결정화가 진행되며, 박막내부에 생긴 공공(vacancy), 이동전하, 또는 약한 결정립경계와 같은 결함들이 측정주파수의 증가에 따라 유전손실로 작용하기 때문으로 판단된다[4,12].

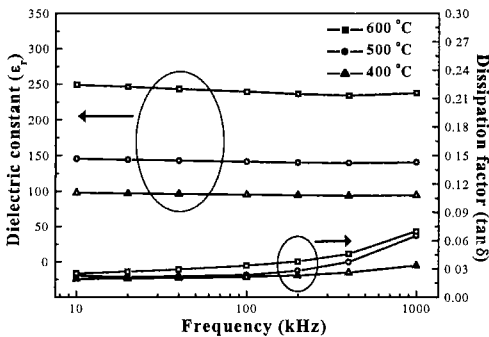


그림 4. 증착온도에 따른 BZT 박막의 유전특성.
Fig. 4. Dielectric properties of BZT thin films deposited at different substrate temperatures.

그림 5는 각 증착온도에서 전계의 변화에 따른 전류밀도의 변화를 보여주고 있다. 전반적으로 시편의 증착온도가 낮을수록 누설전류가 작고, 절연 파괴전압은 높았다. 400 °C에서 증착된 시편의 경우, 666.7 kV/cm (측정전압 10 V)까지는 5.73×10^{-8} A/cm²의 누설전류를 유지하고, 이후 누설전류 값이 급격히 증가하는 schottky conduction이 시작되었다. 500 °C와 600 °C의 경우, 약 500 kV/cm 이후로 급격히 누설이 증가하는 것을 볼 수 있다. 모든 증착온도의

시편에서 0 V를 중심으로 비대칭적인 모습을 나타내고, 음의 방향(reverse bias)으로 측정하는 경우, 양의 방향(forward bias)으로의 측정시 보다 누설이 빠르게 발생하는데 이는 상부전극(Pd)과 박막 사이의 계면결합에 의한 영향으로 사료된다[5]. 400 °C, 500 °C, 600 °C에서 증착된 시편 모두가 DRAM 최고 동작전압인 3.3 V에서 7.8×10^{-8} A/cm² 이하의 누설전류를 가진다.

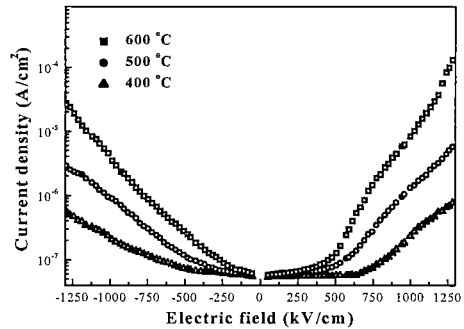


그림 5. 증착온도에 따른 BZT 박막의 J-E 특성.
Fig. 5. J-E characteristics of the BZT thin films deposited at different substrate temperatures.

4. 결론

본 연구에서는 BZT 박막을 Pt/SiO₂/Si기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 400 °C, 500 °C, 600 °C의 기판온도에서 두께 150 nm로 성장시켰다. 400 °C에서 증착한 박막의 유전상수는 100, 500 °C에서는 150, 그리고 600 °C에서는 250으로 증착온도가 증가할수록 BZT 박막의 유전상수가 증가하였고, 박막의 결정성이 증가하였다. XRD 분석결과 증착온도가 증가할수록 (110) 방향의 BZT 피크와 (200) 방향 BZT 피크의 X-선 회절강도가 증가하였고, 모든 온도에서 (111) 방향의 강한 BZT 피크를 관찰할 수 있었다. C-V 측정결과 고온에서 증착된 BZT 박막에서는 유전상수가 인가전압의 영향을 받는 반면, 낮은 온도에서 증착된 박막에서는 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었으며, 특히 600 °C에서 증착된 시편의 경우 약간의 강유전특성을 보였고, 그 이하의 온도에서는 상유전특성을 나타내었다. 유전손실은 측정주파수범위(10 kHz~1 MHz)내에서, 주파수

가 커질수록 큰 값을 나타내었지만, 유전상수는 측정주파수에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다. I-V특성은 저온에서 증착된 박막일수록 절연과피 전압이 크고, 누설전류 값이 작았으며, 400 °C는 666.7 kV/cm 까지 5.73×10^{-8} A/cm²의 누설전류를 유지하고, 이후 누설전류 값이 급격히 증가하였고, 500 °C와 600 °C의 시편은 500 kV/cm부터 급격한 누설전류가 발생하였다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교의 2000년 기술혁신센터 (TIC : Technology Innovation Center)의 지원비 (과제번호 2000-9)로 수행되었으며, 삼성전기 중앙연구소의 지원과 배려에 감사 드립니다.

참고 문헌

[1] 류정선, 강성준, 운영섭, "ULSI DRAM의 Capacitor 절연막용 BST (Barium Strontium Titanate) 박막의 제작과 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, Vol.9, No.4, pp.336-343, 1996.

[2] M. M. Watt, "Process Engineering Issues of CSD-Based Thin-Film Multi-Level Ceramic Capacitors", Integrated Ferroelectrics, Vol.26, pp.163-186, 1999.

[3] 김진철, "(Ba,Sr)TiO₃ (BST) 박막의 누설전류 및 유전특성 개선", 고려대학교 박사학위 논문, p.32, 1999.

[4] F. M. Pontes, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, "Study of the Dielectric and Ferroelectric Properties of Chemically Processed Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Thin Films", Thin Solid Films, Vol.386, pp.91-98, 2001.

[5] 전장배, 김덕규, 박춘배, "BST 박막의 RTA에 따른 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol.12, No.12, pp.1111-1118, 1999.

[6] S. Hoffmann and R. Waser, "Dielectric Properties, Leakage Behaviour, and Resistance Degradation of Thin Films of the Solid Solution Series Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃", Integrated Ferroelectrics, Vol.17, pp.141-152, 1997.

[7] T. B. Wu, C. M. Wu, and M. L. Chen,

"Highly Insulative Barium Zirconate-Titanate Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Dynamic Random Access Memory Applications", Appl. Phys. Lett., Vol.69, No.18, pp.2659-2661, 1996.

[8] 박영, 정세민, 문상일, 정규원, 김성훈, 송준태, 이준신, "PZT 강유전체 박막 캐패시터와 하부 전극에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol.12, No.7, pp.592-600, 1999.

[9] S. Gijp, L. Winnubst and H. Verweij, "Peroxo-oxalate Preparation of Doped Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., Vol.82, No.5, pp.1175-1180, 1998.

[10] D. Hennings and A. Schnell, "Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.65, No.11, pp.539-544, 1982.

[11] Ciaran J. Brennan, "Characterization and Modelling of Thin-film Ferroelectric Capacitors using C-V Analysis", Integrated Ferroelectrics, pp.354-363, 1991.

[12] P. C. Joshi and S. B. Desu, "Structural, Electrical, and Optical Studies on Rapid Thermally Processed Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films Prepared by Metallo-Organic Solution Deposition Technique", Thin Solid Films, Vol.300, pp.289-294, 1997.