

RF sputtering을 이용한 차세대 유전체 박막용 BaTiO₃ 세라믹스 박막의 제조 및 전기적 특성에 관한 연구

논문
12-3-10

A Study on the Electrical Properties and Fabrication of BaTiO₃ Ceramics Thin Film for the Next Generation Dielectric Thin Film by RF Sputtering.

류기원*, 이문기**, 정장호**, 이영희**

(Ki-Won Ryu*, Moon-Kee Lee**, Jang-Ho Chung**, Young-Hie Lee**)

Abstract

In this paper, BaTiO₃ thin film on Pt/SiO₂/Si(100) substrates were fabricated by RF sputtering, whose structural, crystallographic and electrical properties were examined according to the deposition condition and annealing temperature.

The optimum Ar/O₂ gas flow rate, sputtering pressure, RF power and annealing temperature were 4/1, 12mTorr, 120W and 650℃ for 1 hr., respectively. The growth rate of deposition film was about 0.75 Å/sec. From the results of X-ray diffraction pattern and D-E hysteresis characteristics, BaTiO₃ thin film deposited at the optimum conditions was a ferroelectric phase. The dielectric constant and loss were about 683 and 1.1% at 1MHz, respectively. The leakage current of thin film capacitor depended on the RF power during the deposition. Increasing the RF power, because of the increased activation energy, the leakage current was increased and the sheet resistance was decreased.

Key Words(중요용어) : BaTiO₃ thin film(BaTiO₃ 박막), RF sputtering method(RF sputtering 법), Dielectric properties(유전특성), Leakage current(누설전류)

1. 서 론

현대 정보화사회의 급속한 발전과 더불어 전자부품의 소형 및 집적화가 급속히 진행되고 있다. 이 과정에서 세라믹 박막 제조기술은 전자소자를 소형화, 고기능화하는데 있어 핵심기술로 인식되고 있으며, 반도체 분야에서는 메모리소자의 집적도를 높이기 위하여 고유전율 세라믹 박막 재료의 개발이 요구되고 있다¹⁾.

초기 DRAM의 캐패시터로는 실리콘을 열산화시킨 SiO₂ 박막($\epsilon_r = 3.8$)을 사용하였으며, 이후 고집

적화 과정에서 고유전율 재료인 Si₃N₄ 박막($\epsilon_r = 7$)을 사용하거나 trench 또는 stack 구조 등 입체적 구조를 이용하여 셀 면적의 감소를 피하여 왔으나, giga DRAM급 소자를 개발하기 위해서는 단위면적당 정전용량이 큰 차세대 유전체의 필요성이 대두되고 있는 실정이다.

BaTiO₃ 박막의 제조는 1955년 Feldman²⁾이 flash evaporation법으로 Pt 기판 위에 BaTiO₃ 후막을 합성한 이래, 1990년 Tuchiya³⁾등은 sol-gel법, 1991년 Hanrahan⁴⁾등은 MOD(Metal Organic Decomposition)법, 그리고 1991년 Van Buskirk⁵⁾등은 MOCVD법으로 박막을 제조하였으며 Bang⁶⁾등은 sputtering법을 이용하여 메모리소자의 캐패시터로의 응용가능성을 연구하였다.

따라서, 본 연구에서는 증착 및 조성 제어가 용이하고 양질의 박막을 용이하게 얻을 수 있는 RF sputtering법을 이용하여 BaTiO₃ 세라믹 박막을

* : 여주대학 전자과
(경기 여주 여주 교리 산6-16, Fax : 0337-85-5113
E-mail : kwryu@yeojoo.ac.kr)

** : 광운대학교 전자재료공학과
1998년 9월 8일 접수, 1999년 3월 2일 심사완료

제조하였으며 증착시 기판온도를 300℃ 이하의 저온으로 유지하고, Ar/O₂비, sputtering 압력, RF power 및 열처리 온도 등 공정조건에 따른 박막의 구조 및 유전적 특성을 조사하여 최적 증착조건을 확립하고, 최적 증착조건에서 제조한 BaTiO₃ 세라믹 박막의 면저항 특성 및 누설전류 특성 등의 전기적 특성을 관찰하여 차세대 유전체 박막 및 기억소자(DRAM)용 캐패시터로의 실용가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시편의 제작

본 실험에서는 RF와 DC power를 겸용으로 사용할 수 있는 RF sputtering machine(Anelva, SPF-201B, Japan)을 이용하여 그림 1의 제조공정에 따라 박막을 제조하였다. 기판은 비저항값이 6~8[Ω-cm]인 P형(100) Si를 사용하였으며, 그 위에 SiO₂, Pt를 각각 100nm, 150nm로 증착하였다.

시편 제작시 sputtering 압력, RF power 등의 조건을 변화시켜 최적 증착조건을 조사하였다. 증착된 BaTiO₃ 박막을 결정화하기 위하여 550~700℃의 온도범위에서 1 시간동안 열처리하였으며, 열처리의 온도상승률은 300[℃/hr]로 하였고 자연냉각하였다. 제작된 박막 위에 직경 250μm의 마스크를 사용하여 Pt전극을 DC sputtering법으로 증착하여 유전 및 전기적 특성을 측정하였다.

2-2. 측정

증착된 BaTiO₃ 박막의 조성은 EPMA를 통하여 정량분석하였다. 증착조건에 따른 결정화 과정과 결정상의 변화는 X-ray generator(D/MAX-III C, Rigaku, Japan)를 사용하여 조사하였으며, 증착율의 변화와 미세구조적 특성은 SEM으로 관찰하였다. LCR-meter(ANDO, AG-4311B)를 사용하여 주파수 및 인가전압에 따른 정전용량과 유전손실을 측정하였다.

최적조건에서 증착한 BaTiO₃ 박막의 유전특성은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 조사하였으며, 시편과 표준 캐패시터에 걸리는 전압을 멀티메타(Fluka 8050A)로 측정하여 잔류분극 및 항전계를 구하였다. 제작된 BaTiO₃ 박막의 면저항특성 및 누설전류의 변화는 Electrometer(Programmable Electrometer, Keithly 617)로 측정하였다.

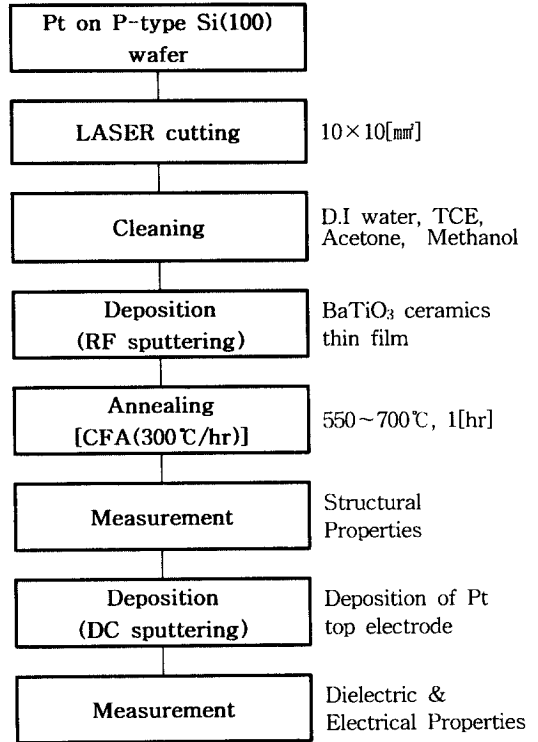


그림 1. BaTiO₃ 박막의 제조공정
Fig. 1. Fabrication process for the BaTiO₃ thin film.

3. 결과 및 고찰

증착압력과 RF power에 따른 BaTiO₃ 박막의 조성변화를 관찰하기 위하여 EPMA 분석을 하였다. 증착압력과 RF power의 변화에 따라서는 조성상의 큰 변화는 나타나지 않았으며, 그림 2에 Ar/O₂비 4/1, RF power 120W, sputtering 압력 12mTorr인 경우의 BaTiO₃ 박막의 EPMA 분석결과를 나타내었다. Ba대 Ti의 비가 44대 56으로 화학양론적 조성에 근접하였음을 관찰할 수 있었다.

그림 3은 8~20mTorr의 압력에서 증착하고 700℃에서 1 시간 열처리한 BaTiO₃ 박막의 X-선 회절분석 결과이다. 모든 조건의 박막에서 BaTiO₃ (100), (110), (200), (211)면 등의 다결정 페로브스카이트상을 관찰할 수 있었으며, 증착압력이 증가함에 따라서 BaTiO₃ (100), (200)

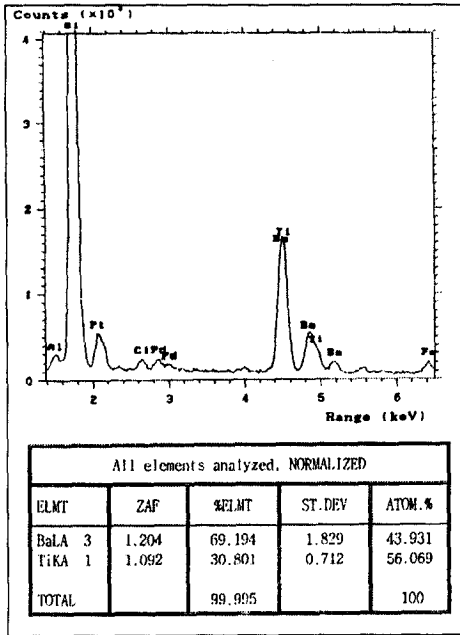


그림 2. EPMA 분석
Fig. 2. EPMA analysis.

면의 회절강도와 결정립의 크기가 감소하였다. 미세한 피크들이 많이 분포하는 점으로 미루어 부분적으로 이차상이 생성되었음을 관찰할 수 있었으며, 이는 박막 증착시의 낮은 기판온도에 기인한 것으로 온도를 증가시키면 개선될 것으로 사료된다.

그림 4는 Ar/O₂비에 따른 BaTiO₃ 박막의 X-선 회절분석 결과이다. 산소의 분압이 1/1에서 4/1로 감소함에 따라 BaTiO₃ (100)상의 회절피크는 감소하고 BaTiO₃ (110) 회절피크의 강도가 증가하였으며, 이차상을 나타내는 미세한 피크는 줄어들고 각각의 결정면들의 회절강도가 강해지는 우수한 페로브스카이트 구조의 배향성을 나타내었다. 또한 FWHM이 Ar/O₂비가 1/1인 경우보다 Ar/O₂비가 4/1인 경우 약 15%정도 감소하여 결정립의 크기가 증가한 것을 예측할 수 있었다.

그림 5에 sputtering 압력에 따른 BaTiO₃ 박막의 표면과 단면의 미세구조를 나타내었다. 압력이 증가됨에 따라서 박막의 두께가 감소하는 것이 관찰되었으며, 이와같은 두께의 감소는 sputtering 압력의 증가에 따라 sputtering된 분자의 평균 자유 행정 (mean free path)과 충돌율 (impingement rate)이 감소하여 타겟으로부터

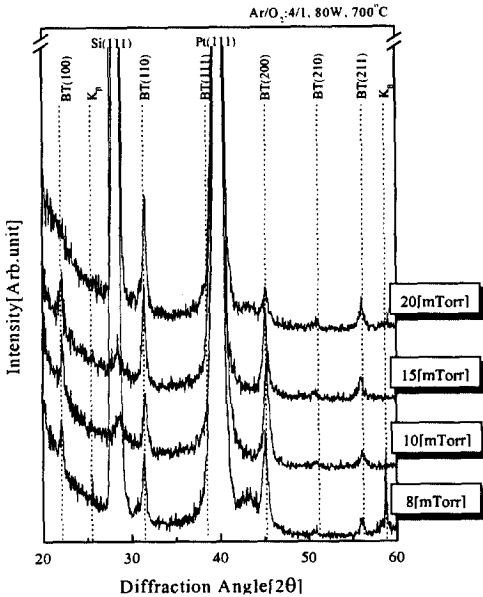


그림 3. sputtering 압력에 따른 BaTiO₃ 박막의 X-선 회절모양
Fig. 3. XRD patterns of BaTiO₃ thin films with sputtering pressure.

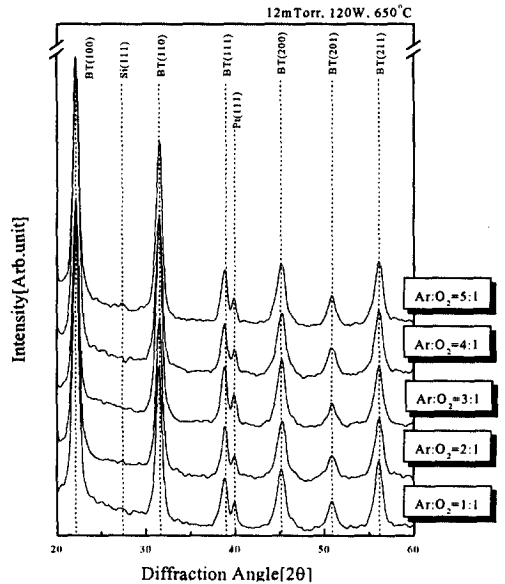
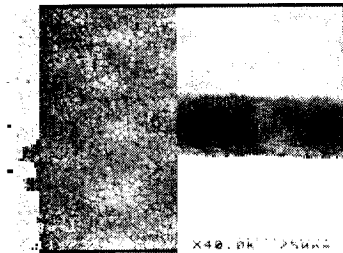


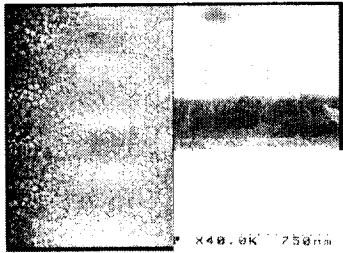
그림 4. Ar/O₂비에 따른 BaTiO₃ 박막의 X-선 회절모양
Fig. 4. XRD patterns of BaTiO₃ thin films with Ar/O₂ gas flow rate.

기판에 도달하는 분자의 수가 감소하는 것에 의한 것으로 사료된다⁷⁾.

그림 6은 RF power의 변화에 따른 BaTiO₃ 박막의 표면과 단면의 미세구조로서 60W에서는 조밀하고 치밀한 박막을 형성하였으며, RF power의 증가에 따라 박막 표면의 결정립의 크기는 증가하였으며 140W에서 약 700Å의 크기를 나타내었다. Pt기판과 BaTiO₃박막 사이에 계면층의 형성이 관찰되었으며, RF power의 증가에 따라 타겟으로부터 sputtering되는 분자의 수가 증가하여 BaTiO₃ 박막의 두께는 증가하였으나 박막의 표면 형상은 불균일해지는 특성을 나타내어 표면평활도가 감소하는 것으로 생각된다.



(a) 10mTorr



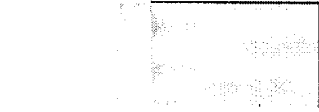
(b) 12mTorr



(c) 15mTorr

그림 5. sputtering 압력에 따른 BaTiO₃ 박막의 미세구조

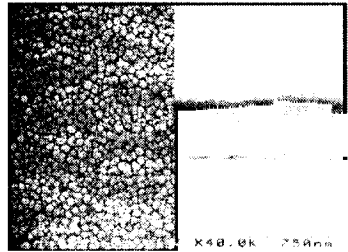
Fig. 5. Microstructure of BaTiO₃ thin films with sputtering pressure.



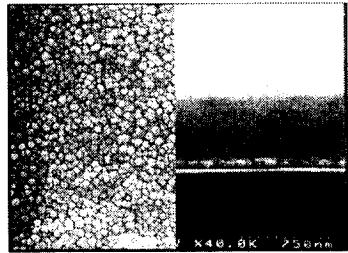
(a) 60W



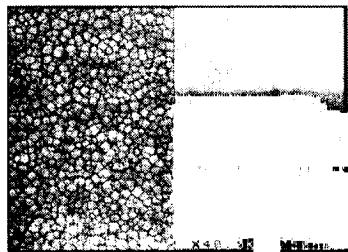
(b) 80W



(c) 100W



(d) 120W



(e) 140W

그림 6. RF power에 따른 BaTiO₃ 박막의 미세구조
Fig. 6. Microstructure of BaTiO₃ thin films with RF power.

그림 7에 열처리 온도에 따른 BaTiO₃ 박막의 미세구조를 나타내었다. 열처리 온도가 상승함에 따라 결정립이 성장되는 것이 관찰되었으나, 700℃ 이상의 온도에서는 과잉 열처리에 의하여 기판과 박막간의 bridge 현상이 증가되어 표면에 crack이 생기며 박막 표면의 평활도 또한 급격히 감소하였다.

그림 8과 9에 sputtering 압력과 RF power에 따른 BaTiO₃ 박막의 증착률의 변화를 나타내었다. Ar/O₂비 4/1, sputtering 압력 12mTorr, RF power 120W인 박막의 증착률은 0.75Å였으며, 1시간 증착한 BaTiO₃ 박막의 두께는 약 2700Å이었다.

증착 조건에 따른 BaTiO₃ 박막의 유전특성을 표 1에 나타내었으며, 표에서 나타낸 수치는 각 시편의 측정 평균치이다. 600℃에서 1시간 열처리한 박막의 경우, X-선 회절분석에서 관찰된 pyrochlore상으로 인하여 유전상수가 작게 나타났으며, 650℃에서 1시간 열처리한 BaTiO₃ 박막의 경우 재결정화가 이루어져 유전상수가 증가하였다. 또한 Ar과 O₂가스비를 변화시킨 경우 산소의 분압이 감소함에 따라 유전상수의 증가가 관찰되었다. 이는 Ar의 이온화 에너지(15.76[eV])와 산소의 이온화 에너지(13.61[eV])의 차이에 의하여 박막 형성시 활성화 에너지를 증가시켜 이차상의 생성을 억제하고⁸⁾, X선 회절분석에서 관찰된 바와 같이 BaTiO₃ (110)면의 회절강도의 증가에 따른 결과로 사료된다.

표 1의 유전특성으로부터 BaTiO₃ 박막의 최적 제조조건으로 Ar/O₂비가 4/1, RF power는 120W, sputtering 압력은 12mTorr, 열처리조건은 650℃에서 1시간이었으며, 최적조건에서의 유전상수와 유전손실은 각각 1㎐에서 683과 1.1%의 양호한 특성을 나타내었다. Ar/O₂비와 RF power에 따른 BaTiO₃ 박막 캐패시터의 잔류분극(P_R)과 항전계(E_c)를 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 측정하였으며 그 결과를 그림 10과 11에 나타내었다. Ar의 분압비가 증가함에 따라 잔류분극은 증가하고 항전계는 감소하였으며, 이와같은 결과는 X선 회절분석으로 조사한 바와같은 BaTiO₃ (110) 결정상의 증가와 결정립의 성장에 의한 것으로 사료된다. RF power의 증가에 따라 잔류분극은 증가하고 항전계는 감소하였으며, 이는 박막의 두께가 증가함에 따라 분석의 회전을 억제시키는 Pt 하부전극과 BaTiO₃ 박막과의 용력이 상대적으로 감소함에 따른 것으로 사료된다. 최적조건

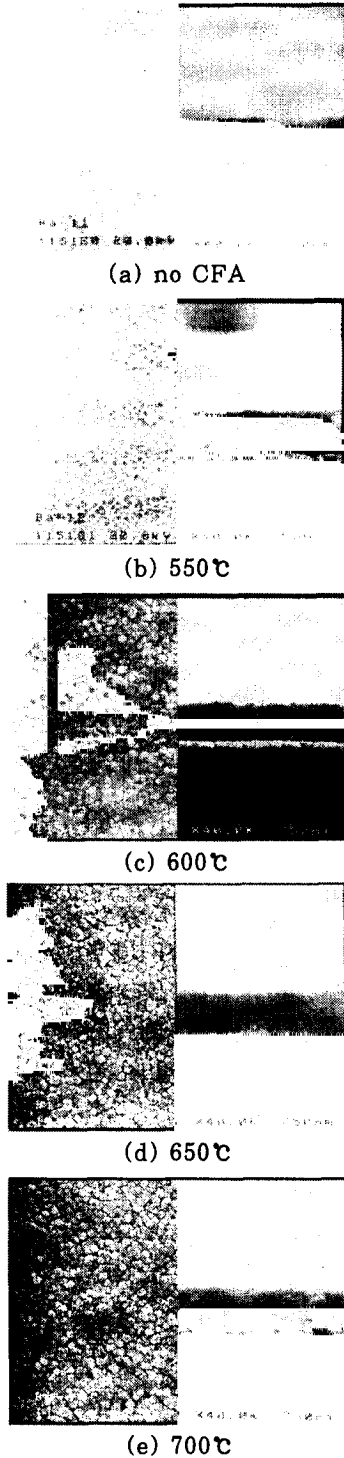


그림 7. 열처리온도에 따른 BaTiO₃박막의 미세구조
Fig. 7. Microstructure of BaTiO₃ thin films with annealing temperature.

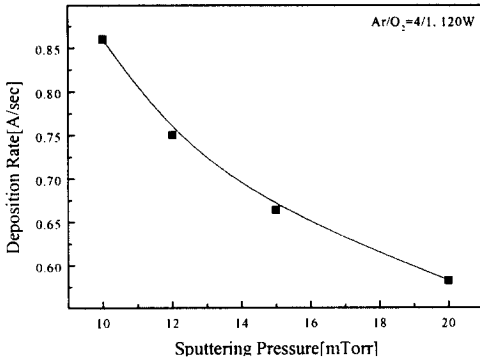


그림 8. sputtering 압력에 따른 BaTiO₃ 박막의 증착률
 Fig. 8. The Deposition rate of BaTiO₃ thin films with sputtering pressure.

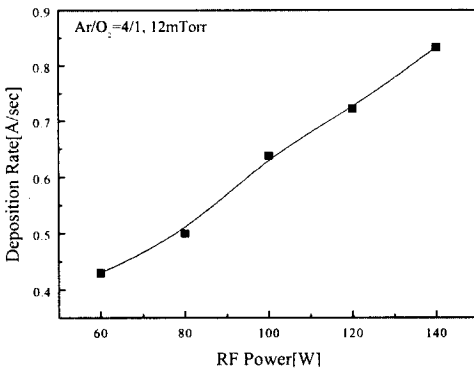


그림 9. sputtering 압력에 따른 BaTiO₃ 박막의 증착률
 Fig. 9. The Deposition rate of BaTiO₃ thin films with sputtering pressure.

표 1. BaTiO₃ 박막의 유전특성
 Table 1. Dielectric characteristics of BaTiO₃ thin films.

sputtering pressure [mTorr]	RF power [W]	Ar/O ₂ ratio	600[°C] Annealing		650[°C] Annealing	
			ε _r	tan δ	ε _r	tan δ
12	100	3/1	505	0.021	634	0.019
12	100	4/1	600	0.016	654	0.014
12	120	3/1	434	0.021	548	0.021
12	120	4/1	534	0.012	683	0.011
8	120	3/1	477	0.026	486	0.022

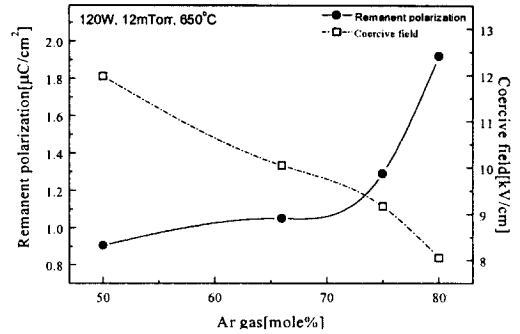


그림 10. Ar 분압비에 따른 BaTiO₃ 박막의 잔류분극과 항전계
 Fig. 10. Remanent polarization and coercive field of BaTiO₃ thin films as a function of Ar gas ratio.

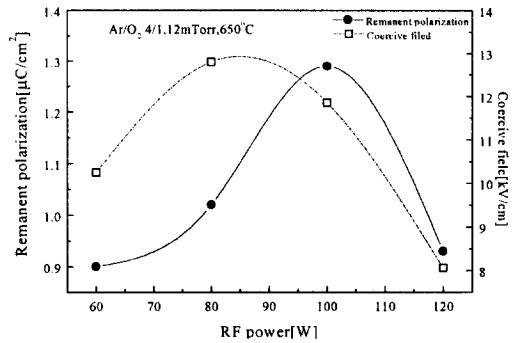


그림 11. RF power에 따른 BaTiO₃ 박막의 잔류분극과 항전계
 Fig. 11. Remanent polarization and coercive field of BaTiO₃ thin films as a function of RF power.

(Ar/O₂비 4/1, 120W, 12mTorr, 650°C)에서의 BaTiO₃ 박막의 잔류분극과 항전계는 각각 1.93 μC/cm²과 8.06kV/cm였다.

그림 12는 최적조건에서 제작한 BaTiO₃ 박막 (Ar/O₂비 4/1, 120W, 12mTorr, 650°C)의 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실을 측정된 결과이다. 유전상수는 전형적인 강유전체 세라믹스의 유전이완특성을 나타내었으며⁹⁾, 인가주파수가 증가함에 따라서 시편 내부의 공간전하 이동의 억제와 쌍극자 회전시의 마찰력이 증가하여 유전상수가 감소하는 경향을 나타내었다.

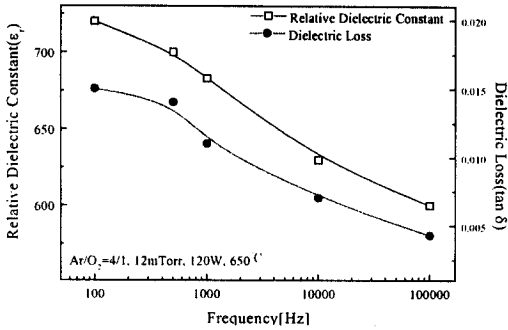


그림 12. 주파수에 따른 BaTiO₃ 박막 캐패시터의 유전상수 및 유전손실

Fig. 12. Dielectric constant and loss of BaTiO₃ thin film capacitors for varying the frequency.

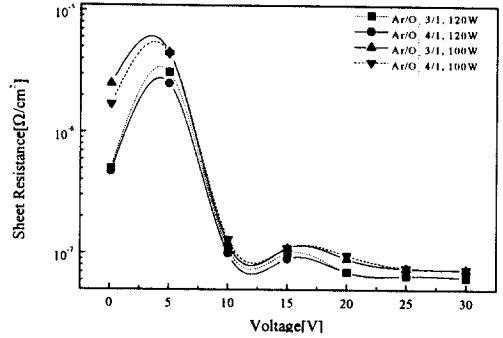


그림 13. 인가전압에 따른 BaTiO₃ 박막 캐패시터의 면저항 특성

Fig. 13. Sheet resistance of BaTiO₃ thin film capacitors for varying the applied voltage.

인가 전압에 따른 면저항의 변화를 관찰하기 위해 Ar/O₂비를 3/1과 4/1 그리고, RF power는 각각 100W와 120W로 변화시켰으며, 그 결과를 그림 13에 나타내었다. RF power에 따라 면저항의 값은 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 RF power 증가에 따라 증착되는 박막의 활성화 에너지가 커져 전자의 이동이 활발해지고 타겟 원자와 기판과의 충돌시에 생성된 열전자의 증가에 의해 누설전류가 증가하였기 때문으로 사료된다¹⁰⁾. Ar/O₂의 비에 따른 면저항은 산소의 분압이 낮아짐에 따라 증가하였으며, 이는 플라즈마 형성시의 이온화 에너지의 차에 의한 것으로 사료된다. 10V 이상에서는 캐패시터의 절연파괴에 의하여 면저항의 값은 급격히 감소하였다.

그림 14는 인가 전압에 따른 BaTiO₃ 박막 캐패시터의 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 인가전압이 1~5V 범위에서는 열적으로 여기된 전자 또는 정공의 hopping에 의한 저 전계 영역(ohmic contact region)의 특성을 나타내었으며 이때의 누설전류는 4.13×10⁻¹⁰~4.42×10⁻⁹A/cm²의 우수한 값을 나타내었다. 5~8V의 영역에서는 박막과 Pt 하부 전극의 계면 및 결정입계 내에 전자 또는 정공을 포획하는 준위가 존재하여 이 포획준위에 의하여 전도전류가 완만히 증가하는 영역이 관찰되었으며, 포획준위를 전자 또는 정공이 완전히 채우므로써 전도 전류가 급상승하는 영역은 8V 이상의 전압에서 관찰되었다.

그림 15는 BaTiO₃ 박막의 인가전압(5V)에 대한 누설전류의 시간의존성(TDDB)을 나타낸 것이

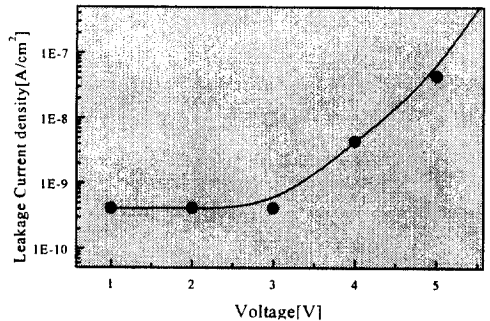
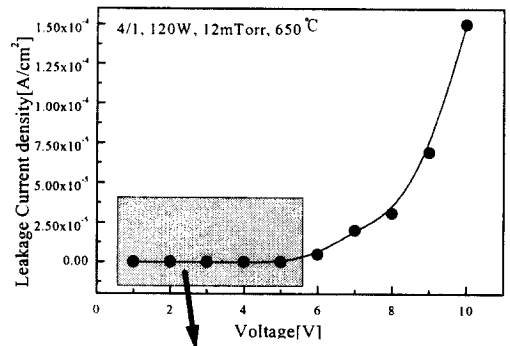


그림 14. 인가전압에 따른 BaTiO₃ 박막 캐패시터의 누설전류

Fig. 14. Leakage current density of BaTiO₃ thin film capacitor for varying the applied voltage.

다. 일반적으로 DRAM cell의 누설전류의 최대치는 5[fA/cell] 정도이고 실제의 경우 이 값의 약 1/10~1/5 정도가 요구된다. 따라서 1Gb DRAM의 경우 대략 100[nA/cm²] 미만의 누설전류 레벨을 가져야 한다. 제작한 BaTiO₃ 캐패시터의 누설전류는 초기에는 급격히 감소하였으며 250초 이후에는 누설전류의 흐름이 완만해지는 것이 관찰되었다. 이는 상부 및 하부 전극과 박막 사이의 계면에 축적된 전하의 이동에 의해 초기 누설전류의 값이 급격히 변화하였으며 이후 BaTiO₃ 박막 내부의 구조적 결함에 의해 생성된 트랩 내에 전하의 포획이 증가하여 전류의 흐름이 줄어들었다고 사료된다. 700초 이후에 2.44×10⁻⁸A/cm²이하의 값으로 안정화되었다.

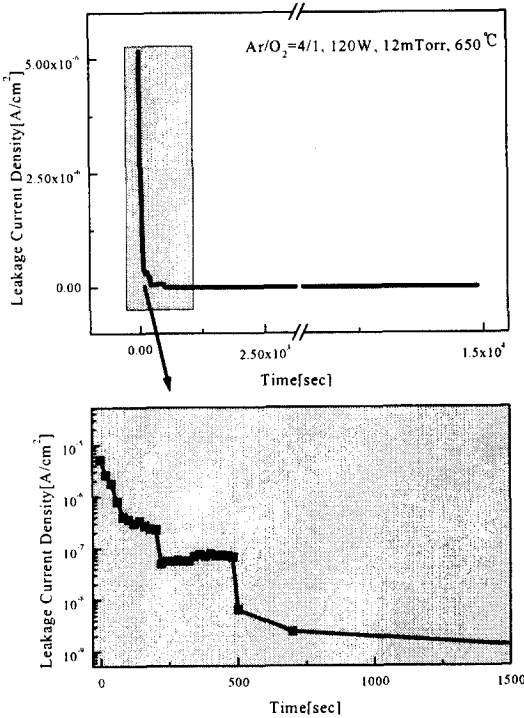


그림 15. 시간에 따른 BaTiO₃ 박막의 누설전류
Fig. 15. Leakage current of BaTiO₃ thin film with time.

4. 결 론

본 연구에서는 RF sputtering법을 이용하여 BaTiO₃ 박막을 제작하여 구조 및 유전적, 전기적

특성 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착한 BaTiO₃ 박막을 정량분석한 결과 Ba 대 Ti의 비가 44 대 56이었으며, X선 회절분석으로 부터 다결정 페로브스카이트상이 형성되었음을 확인하였다.
2. RF power가 증가함에 따라 증착율과 결정립의 크기는 증가하였으나 박막의 표면 평활도 및 치밀함은 감소하였다.
3. BaTiO₃ 박막의 최적 증착 조건은 Ar/O₂의 비가 4/1, sputtering 압력 12mTorr, RF power 120W였다. 이 경우의 증착율은 0.75 A/sec이었으며, 이 조건에서 1 시간 증착한 박막의 두께는 약 2700 Å이었다.
4. 최적 조건에서 제작한 BaTiO₃ 박막 캐패시터의 유전상수와 유전손실은 683과 1.1%였으며, 잔류분극 및 항전계는 각각 1.93 μC/cm²과 8.06 kV/cm였다.
5. RF power의 증가에 따라 박막의 면저항은 감소 하였으며, 절연파괴 전압은 10V였다.
6. BaTiO₃ 박막 캐패시터의 누설전류는 5V 이하의 전압에서는 4.13×10⁻¹⁰~4.42×10⁻⁸A/cm²의 우수한 특성을 나타내었으며, 700초 이후에 안정화 되었다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. "Thin/Thick Film 기술의 현황 및 전망에 관한 조사사업", 한국 과학 기술연구원, 1991.
2. Feldman, C., Rev. Sci. Instrum., Vol. 26, p. 463, 1955.
3. Tuchiya, T. et al, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 98[8], p. 743, 1990.
4. Hanrahan, J. et al., Thin Solid Films, Vol. 202, p. 235, 1991.

5. Van Buskirk, P. C. et al., 4th Intl. Symp. of Intrgrated Ferroelectrics, p. 473, 1992.
6. Bang Hung Tsao. et al., "Sputtered Barium Titanate Films For Capacitor Application", 1996 IEEE, pp. 560~565, 1996.
7. O'Hanlon J. F., "A User's Guide to Vacuum Technology", A Wiley-Inter science Pub., p. 9, 1980.
8. Peng, C. J., "Processing/Structure/Property relationships of Barium Strontium Titanate thin films for Dynamic Random Access Memory Application", U. M. I Dissertation services, A Bell & Howell Compony, p. 27, 1994.
9. Kingery et al., "Introduction to Ceramics", part 2, pp. 377~385, 1987.
10. 이우선, "SrTiO₃ 세라믹 캐패시터의 I-V 특성", 한국전기전자재료학회 추계논문집, 1996.