

새로운 방법으로 제조된 적층구조 BaTiO₃ 박막의 전기적 특성에 관한 연구

송만호^o, 이윤희, 한택상, 오명환, 윤기현^{*}
한국과학기술연구원 정보전자연구부, *연세대학교 세라믹 공학과

Study on the electric properties of layered BaTiO₃ films prepared new stacking method

Man Ho Song^o, Yun Hi Lee, Taek Sang Hahn,
Myung Hwan Oh, and Ki Hyun Yoon
KIST, *Yonsei University

Abstract

In the preparation of the layered BaTiO₃ thin films with high performance, the new stacking method using the continuous cooling of the substrate was introduced.

Amorphous/polycrystalline BaTiO₃ layered structure was confirmed by SEM and index of refraction. The layered BaTiO₃ thin films formed by the new stacking method showed such a high dielectric constant that the layered structure could not be explained by a stacking structure of the two defined layers but could only be explained by multi-layered structure, i.e. amorphous/micro crystalline/polycrystalline structure. The layered BaTiO₃ thin film with a thickness of 240 nm showed higher capacitance per unit area and breakdown strength than the double layered BaTiO₃ thin film prepared by the conventional stacking method. And well defined ferroelectric hysteresis loop was observed in the layered BaTiO₃ thin film with a thickness of 200 nm.

요 약

증착시 기판온도의 자연냉각을 이용한 새로운 적층 방법을 사용하여 고품위의 비정질/다결정 적층구조 BaTiO₃ 박막을 제조하였다. 제조된 적층박막은 주사전자현미경(SEM)과 굴절을 측정을 통하여 비정질/다결정 적층구조를 지닌 것으로 확인되었다. 본 실험에서 제조한 적층박막은 상부의 비정질 BaTiO₃ 층의 존재에도 불구하고 매우 높은 유전상수를 보이며 이로부터, 제조한 적층박막은 비정질층과 다결정층의 단순 이중층구조로 생각하기 어려우며 미세결정립이 포함된 비정질층이 비정질층과 다결정층 사이에 존재하는 다층구조로 생각된다. 두께 240 nm의 적층박막의 경우 일반적인 적층방법으로 제조된 이중층 구조의 BaTiO₃ 적층박막에 비하여 우수한 단위면적당 정전용량과 절연파괴장도를

지닌 것으로 확인되었다. 또한, 두께 200 nm의 적층박막에서 명확한 강유전 이력곡선을 관측할 수 있었다.

1. 서 론

ABO₃ (A=Ba, Ca, Sr, Pb; B=Ti, Zr) 구조의 페롭스카이트 재료들은 고집적, 대용량, 극초미세 전자소자에서 요구되는 다양한 조건을 만족시킬 수 있는 우수한 특성을 지닌 것으로 알려져 있다. 특히 박막 형태의 BaTiO₃는 전자소자에서의 응용뿐만 아니라 물리적인 특성연구의 주요 대상이 되어왔다. 박막 형태의 BaTiO₃는 강유전성, 높은 유전상수, 우수한 광학적 특성을 가지고 있으며 대부분의 박막공정을 이용하여^{1,2} 제조할 수 있다. 현재 전자소자분야에서 주로 사용되는 절연, 유전박막으로는 SiO₂, Si₃N₄, SiON 등이 있으며 정전용량을 증가시키기 위하여 박막의 두께 또는 형상을 제어하는 방법이 쓰이고 있으나 그 한계를 극복하기 위하여 고유전율을 지닌 새로운 물질 개발이 중요한 연구대상이 되고있다.

BaTiO₃ 박막의 경우 다결정 상태로 형성되면 매우 높은 유전상수를 가지는 반면 높은 누설전류특성으로 인하여 실제적인 응용에 문제가 되어왔다.³ 고유전율을 지닌 다결정 BaTiO₃와 절연특성이 우수한 비정질 BaTiO₃ 박막을 적층하기 위하여 본 실험에서는 다결정 BaTiO₃ 박막의 형성 후 기판온도의 자연냉각을 이용하여 상부에 비정질 BaTiO₃ 층을 형성하는 새로운 적층방법을 사용하였으며 이와같이 제조된 고품위 BaTiO₃ 적층박막의 전기적 특성을 평가하였다.

2. 실험

BaTiO₃ 박막은 rf-magnetron sputtering 방법으로 제조하였으며 기판으로는 ITO가 코팅된 유리(Corning 7059)를 사용하였다. 직경 4 인치, 두께 1/4 인치의 BaTiO₃ 세라믹 소결체(Cerac. Co. 순도 99.9%)를 타겟으

로 사용하였으며 증착시 타겟에 인가된 rf-power 밀도는 2.5 W/cm^2 이었다. 박막제조시, 초기진공은 $5 \times 10^{-5} \text{ torr}$, 박막형성시의 플라즈마 압력은 8 mtorr로 유지하였으며 반응기체로 주입된 산소분압은 약 10% 로 하였다. 다결정질 BaTiO_3 박막(p-BT)과 비정질 BaTiO_3 박막(a-BT) 제조시의 기판온도는 각각 550°C , 상온으로 유지하였다.

p-BT/a-BT 적층구조의 BaTiO_3 박막을 형성하기 위하여 먼저 기판온도를 550°C 로 고정하여 원하는 두께의 p-BT 층을 형성한 후 기판 가열용 램프에 입력되는 전원을 차단하고 이후 계속하여 BaTiO_3 막이 증착되도록 하였으며 전체 증착시간을 가변하여 상부 비정질 BaTiO_3 층의 두께를 제어하였다. 이와같은 적층박막 제조방법은 p-BT 층을 형성한 후 기판온도를 상온으로 내리고 a-BT 를 형성하는 일반적인 적층방법의 경우에 쉽게 발생할 수 있는 결정구조 불일치에 기인한 계면의 결합생성을 줄일 수 있을 것으로 생각되었다.

제조된 박막의 두께는 TENCOR α -200 model 의 stylus 와 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 측정하였다. 박막의 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절 분석 실험을 하였다. BaTiO_3 박막위에 원형의 개구가 형성된 금속 마스크를 얹고 알루미늄 전극을 열 증착하여 ITO- BaTiO_3 -Al 구조의 MIM 도트를 형성한 후 전기적 특성을 평가하였다. 유전특성은 IBM-PC 에 의해 자동 제어되는 impedance analyzer를 사용하여 측정하였으며 전류-전압(I-V)특성은 HP 4140B pA meter/dc volt source 로 측정하였다. 제조된 BaTiO_3 박막의 강유전성을 확인하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 구성하고 여기에 MIM 시편을 연결하였다. 전기장을 인가하여 얻어지는 P-E loop 는 디지털 스토리지 오실로스코프(Tektronics TDS 420) 로 관측하고 이를 HP-plotter(7475A) 를 사용하여 출력할 수 있도록 구성하였다.

3. 결과 및 분석

Fig. 1 에 BaTiO_3 적층박막 제조시 기판온도의 변화를 나타내었다. 본 실험에서 제조한 적층구조 BaTiO_3 박막의 하부 다결정층 두께는 180 nm 로 일정하며 상부 비정질층의 두께를 가변하여 전체 두께가 200, 220, 240, 260 nm 인 적층박막을 제조하였다. Fig. 2 에 나타난 굴절율의 변화는 굴절율이 상대적으로 작은 비정질층의 적층에 따른 결과로 이를 통하여 본 실험에서 제조한 BaTiO_3 박막은 비정질/다결정 적층구조를 지닌 것으로 확인되었다.

일반적인 적층방법, 즉 다결정 BaTiO_3 박막위에 상온에서 비정질 BaTiO_3 박막을 형성하는 방법으로 제조된 a-BT/p-BT 적층구조 박막에 대한 전기적 특성은 보고된 바가 있다.^{4,5)} 적층구조에 발생하는 계면은 구조의 급격한 변화에 의해 많은 결함을 포함하게 되며 이와 같은 결함은 고전기장 인가시 전자방출의 근원으로 작용하여 박막의 절연파괴를 유발할 수 있다. Fig. 3 에

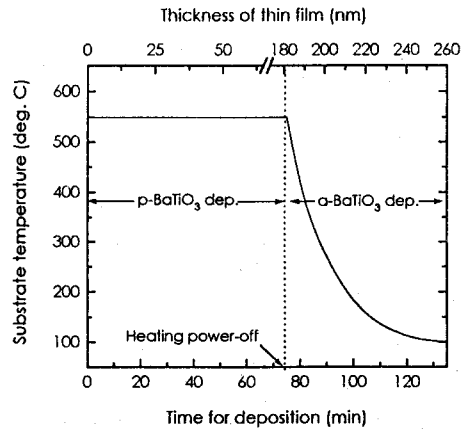


Fig. 1. Heating schedule of substrate for amorphous/polycrystalline layered BaTiO_3 thin films.

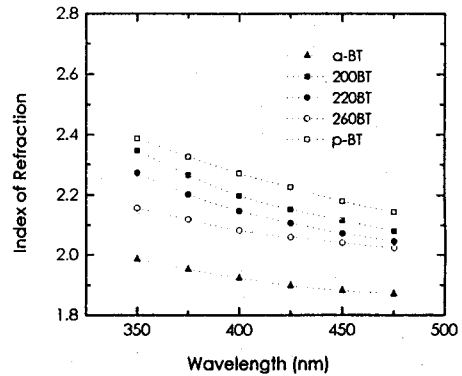


Fig. 2. Change of refractive index layered BaTiO_3 thin films. (a, p, and the number denote amorphous, polycrystalline, and the thickness of layered BaTiO_3 films)

주파수에 따른 적층박막의 유전특성을 나타내었다. p-BT와 a-BT 적층구조는 전기적으로 서로 다른 축전기를 직렬로 연결한 경우이므로 전 주파수 범위에서 유전상수는 다결정 BaTiO_3 박막의 경우 보다 작게 나타난다. 220 nm 두께의 적층 박막의 유전상수는 1 kHz 에서 약 100 으로서 이는 본 실험에서 측정된 비정질, 다결정 BaTiO_3 박막의 유전상수인 17.7 와 140 을 각각 사용하여 계산하는 경우 p-BT 층 상부에 약 18 nm 두께의 a-BT 층이 형성된 경우와 동일한 결과를 나타낸다. Fig. 4 는 두께에 따른 비정질 박막의 유전특성 변화를 나타낸 것으로 두께가 700 Å 이하인 박막에서 유전상수의 감소와 함께 손실의 증가 현상이 관찰되므로 다결정 BaTiO_3 박막과의 적층에 따른 유전상수의 감소는 더욱 커질 것으로 예상된다. 따라서 700 Å 이하인 a-BT 층은 전류 차단막으로의 역할을 기대할 수 없을 것으로 생각된다. 그러므로 본 실험에서 제조한 적층박막의 높은 유전상수와 절연성은 비정질/다결정의 단순 이종층 구조로는 설명하기 어려우며, 고온으로 부터의 냉각 과정중

에 a-BT와 p-BT 의 중간정도 유전상수를 지닌 층 (micro-crystalline BaTiO₃ layer)이, 두층 사이에 형성되어 있는 다층 구조에 기인한 것으로 판단된다.

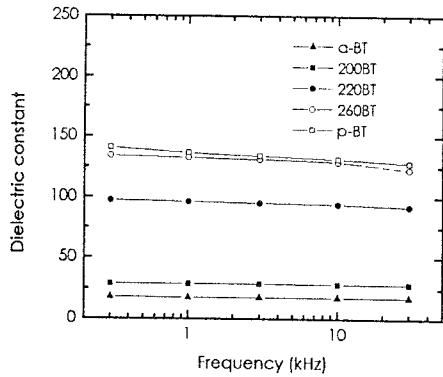


Fig. 3. Dielectric constant of layered BaTiO₃ thin films with frequency.

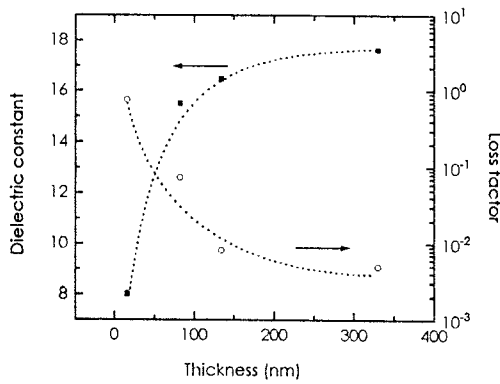


Fig. 4. The dielectric properties of amorphous BaTiO₃ thin film with thickness.

Fig. 5 은 적층 박막과 다결정 박막에 대한 전류-전

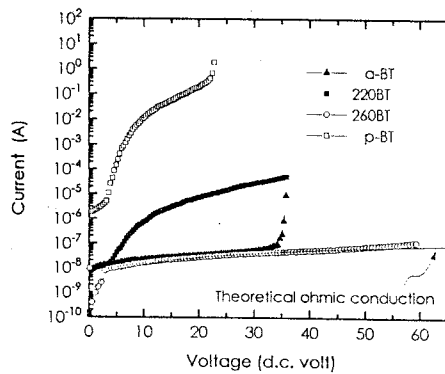


Fig. 5. I-V characteristics of amorphous, polycrystalline, layered BaTiO₃ thin films.

류전압 특성을 비교한 것으로 상부 비정질층의 두께가 감소함에 따라 누설전류는 감소하며 전도거동은 비정질 BaTiO₃ 의 전도거동을 보이는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 시도한 새로운 적층방법으로 제조된 적층박막과 Anderson^{4,5)} 등이 사용한 적층방법, 즉 다결정 BaTiO₃ 박막위에 상온에서 비정질 BaTiO₃ 박막을 형성하는 방법으로 제조된 적층박막의 전기적 특성을 비교하여 Table 1 에 정리하였다.

Table 1. Electrical properties of layered BaTiO₃ thin film prepared in ref. 5 and our work

	Anderson et al's Data			Our Data		
	a-BT	p-BT	a/p-BT	a-BT	p-BT	a/p-BT
Capacitance per unit area (10 ⁸ pF/cm ²)	0.28	6.0	3.7	0.52	6.9	4.8
dc Conductivity (10 ⁻¹¹ Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	7.7	9.3x10 ⁵	9.1	0.011	1.4x10 ³	5.9
Breakdown field (MV/cm)	2.5	0.7	1.2	2.7	0.8	>2.2

Fig. 6 은 적층박막의 강유전 이력곡선을 나타낸 것이다. 다결정 BaTiO₃ 박막의 경우 높은 누설전류로 인하여 이력곡선의 명확한 포화가 관측되지 않는데 비하여 200 nm 두께의 적층박막은 상부 비정질층에 의한 누설전류 차단효과로 인하여 분명한 이력곡선을 보이며 3.4 μC/cm²의 자발분극, 1.3 μC/cm²의 잔류분극, 0.4 MV/cm의 항전기장을 보인다. 이상의 낮은 분극량과 높은 항전기장은 비교적 낮은 증착온도(550 °C)와 얇은 다결정 BaTiO₃ 박막두께(180 nm)에 기인하는 것으로 생각된다. 상부의 비정질층 두께가 증가함에 따라 적층박

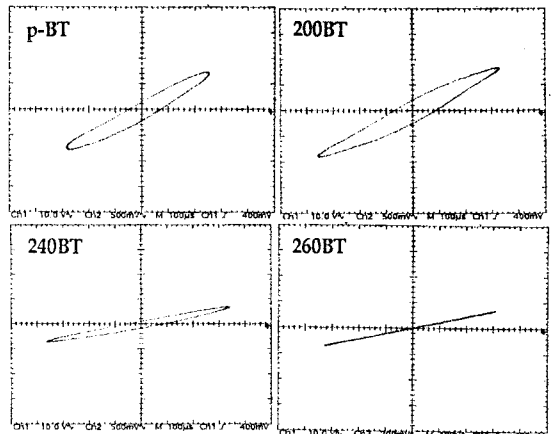


Fig. 6. Polarization-Electric field (P-E) diagrams of polycrystalline and layered BaTiO₃ thin films.

막은 상유전특성을 보인다. 이와같은 고유전율, 상유전성 BaTiO₃ 박막은 쌍극자 반전에 따른 특성저하를 피할 수 있으므로 DRAM 과 TFELD(Thin Film Electroluminescent Display) 분야에 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

기판온도의 연속적인 냉각과정을 이용하는 새로운 적층박막을 사용하여 비정질/다결정 BaTiO₃ 적층 박막을 형성하였다. 180 nm 두께의 하부 다결정층위에 형성된 220 nm 두께의 적층박막의 경우 약 100(1 kHz) 의 높은 유전상수와 2.2 MV/cm 이상의 우수한 절연파괴강도를 나타내었다. 본 실험에서 제조한 적층박막의 경우, 상부 비정질층의 두께를 가변하여 강유전성과 상유전성의 제어가 가능하였다.

이후, 본 실험에서 제조된 고품위 적층박막은 저전압구동을 위한 교류 구동형 전계발광소자(TFELD) 에 응용될 것이다.

참고 문헌

1. Y. Shintani and O. Tada, *J. Appl. Phys.*, 41(6), 2376(1970).
2. I. H. Pratt and S. Firestone, *J. Vac. Sci. and Technol.*, 8(1), 256(1971).
3. J. C. Olson, D. F. Stevison and I. Bransky, *Ferroelectrics*, 37 685(1981).
4. Z. Q. Shi, Q. X. Jia and W. A. Anderson, *J. Electron. Mater.*, 20 939(1991).
5. Z. Q. Shi, Q. X. Jia and W. A. Anderson, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11(4), 1411(1993).