

산화 스트로늄 박막 전도도의 온도특성에 관한 연구

The study on the temperature characteristics of conductivity for SrTiO₃ thin films.

이우선* · 손경춘** · 박정기*** · 김상용[§] · 장의구^{§§}
W. S. Lee* · K. C. Son** · J. K. PARK*** · S. Y. KIM[§] · O. G. JUNG^{§§}

* 조선대학교 전기공학과 교수
** 조선대학교 전기공학과 석사과정
*** 조선대학교 전기공학과 박사과정
& 한국전력 연구소
&& 중앙대학교 전기공학과 교수

Abstract

The objective of this study is to deposited the preparation of SrTiO₃ dielectric thin films on Ag/barrier-mater/Si(N-type 100) bottom electrode using a conventional rf-magnetron sputtering technique with a ceramic target under various conditions. It is demonstrated that the leakage current of films are strongly dependent on the substrate temperature. The current-voltage characteristics are influenced by the Schottky effect. The resistivity properties of films deposited on silicon substrates were very high resistivity. Conduction mechanisms in the films was dependent on the substrate temperature range.

1. 서론

최근 반도체 소자의 고집적, 고용량화로 인해 기존의 캐패시터 재료로 사용되고 있는 SiO₂, Si₃N₄로는 두께가 한계에 이르러 고 유전율을 갖는 강유전체 박막에 많은 관심이 모아지고 있으며,^[1] 정전용량을 증진시키고 소자의 소형화, 고집적화를 위하여 캐패시터 재료로 perovskite 구조의 유전체를 반도체소자에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고주파 스퍼터링 방식에 의해서 제작된 SrTiO₃ 박막^[2,3]는 상온에서 페로브스카이트 구조를 이루는 입방정의 상유전체로 상전이 온도는 110K 정도이고 유전상수는 상온에서 약 250~300 정도로서 고주파수에서 유전율이 유지되는 것으로 보고되고^[4] 있으며 온도특성이 우수하고 대용량, 저손실 때문에 입계절연형 캐패시터^[5]와 실리콘 대규모집적 회로의 캐패시터 박막으로 DRAM과 MISFETs의 gate 절연막으로 사용하여 양호한 특성을 얻었다는 보고가 있다.

최근 (Ba,Sr)TiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃과 (Pb,La)(Zr,Ti)O₃와 같은 세라믹 유전체 박막들의 DRAM의 캐패시터로 이용성이 더욱 더 증대되고 있다.

따라서 본 연구에서는 차세대 반도체 소자의 개발과 유전체 박막의 형성에 따른 집적소자에 응용가능성을 알아보기 위하여 낮은 기판온도에서 STO 박막을 증착하여 전도도 특성을 연구하고자 한다.

II. 실험 방법

본 실험에서는 SrTiO₃ 박막을 제작하기 위해 RF-magnetron sputtering 장비와 진공증착기(VSSE)를 이용하여 Al/STO/Ag/TiN/Si 박막을 증착하고 전기적인 특성을 실험하였다. 스퍼터링 전원으로 최대전력 300W와 13.56MHz의 고주파 전원을 이용하여 반응로의 음극 방전으로 플라즈마를 계속 유지하였다. 진공펌프를 가동하여 2×10⁻⁶Torr 대역까지 배기하고 작용가스 주입을

mass flow controller를 통해 조절하였다. 반응기 체로는 Ar:O₂=8:2의 forming gas(증착압력:1×10⁻²Torr)를 사용하였다. 또한 상부전극 Al과 하부전극 Ag의 형성은 진공증착법으로 증착시 기판온도 200℃로 유지시키며 30A의 전류를 공급하여 10초 동안 증착 하였으며, 전극의 면적은 0.5mm²로 하였다. 전극 증착은 100 [mg]의 Ag 시료분말을 텅스텐 보트에 담아 rotaray pump와 diffusion pump를 이용하여 10⁻⁶ [torr]까지 배기한 후 30 [mA]의 전류를 가하여 증착시 열화를 방지하여 약 3 [sec] 동안 증착 하였다.

III. 실험결과 및 분석

그림 1은 2000A 두께의 SrTiO₃ 박막에 대하여 증착온도에 따라 SEM(Jeol 5404) 표면형상 사진이다. 그림 (a)과 그림 (b)은 증착온도 200℃와 300℃에서 표면사진으로 각각 0.6 [μm]과 0.5 [μm]의 크기로 large roseate의 치밀한 미세구조를 이루고 있으며, 입계면에서는 파이프 클로로상은 존재하지 않는 양호한 특성을 보이고 있다. 200℃에서 약간 grain이 크고 rough하지만 300℃에서는 cluster상으로 tilting된 미세구조로 균일한 박막임을 확인 할 수 있었다.

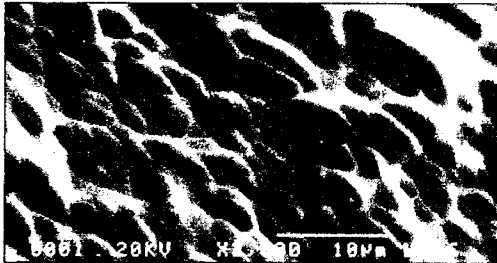
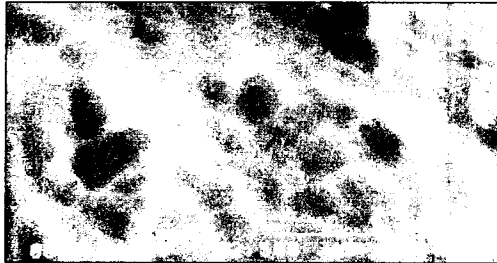


Fig.1 SEM surface image of thin films deposited at (a) 200℃ and (b) 300℃.

측정시 인가전압을 증가할 때 박막두께가 2000 Å인 경우에 SrTiO₃ 박막의 기판온도에 따른 누설전류밀도의 특성곡선을 그림 2에 나타내었다. 박막 캐패시터의 누설전류 값은 증착온도가 증가할수록 낮게 나타났으며, 이 때 양 전압영역에서 포화영역을 보였다. 이 특성은 인가전계가 증가함에 따라 전류는 비직선적인 변화를 보이며 증가함을 알 수 있다. 전류밀도가 급격하게 증가하는 것은 공핍층의 전자와 이온이 인가전계의 상승에 따라 활성화되면서 전도에 크게 기여하기 때문으로 생각된다.

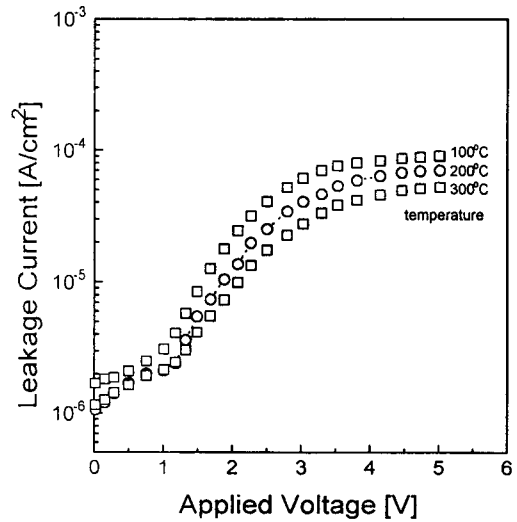


Fig. 2 The leakage current density characteristics of thin films deposited at various deposition temperatures.

MIM 캐패시터의 전기전도도 σ_{ac} 의 온도의존성을 $\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r''$ 의 식에 의하여 계산하여 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 이 곡선은 낮은 온도 영역에서 주파수 의존성을 보이고 있으며, 온도가 증가함에 따라 유전완화 현상에서와 같이 전기전도도의 주파수 의존성은 감소함을 보이고 전기전도도는 온도에 의존함을 알 수 있었으며, 그리고 온도가 증가함에 따라서 반도체 형태로 되어 감을 알 수 있다. 여기서 낮은 온도 영역의 전기전도도의 주파수 의존성은 $\sigma_{ac} = A \omega^s$ 로 해석되어 질 수 있다. 한편 온도의존성은 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_c/k_B T)$ 로 $\log \sigma_{ac}$ 는 $1/T$ 의 관계로부터 온도

에 따라 지수함수적으로 감소하는 특성을 해석할 수 있다.

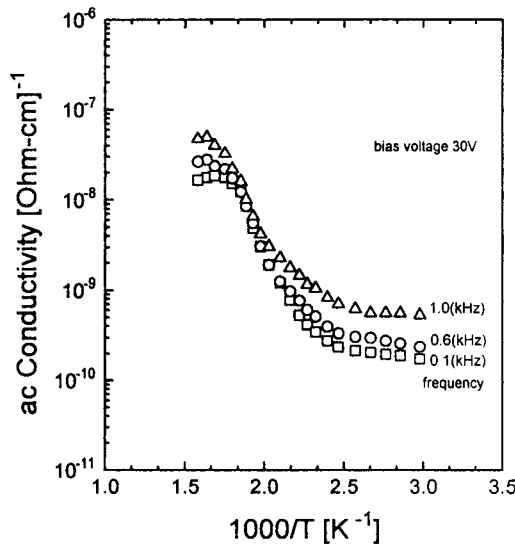


Fig. 3 Relation between electrical conductivity and temperature as a function of frequency for thin film.

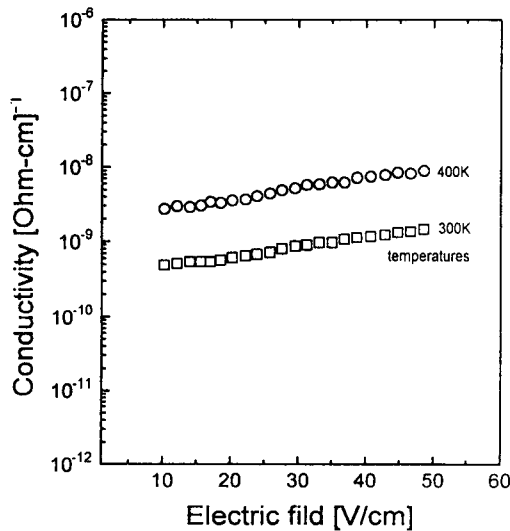


Fig. 4 Relation between electrical conductivity and electric field as a function of temperatures for thin film.

그림 4는 인가전계에 따라 전기전도도를 측정운

도를 달리하여 나타내었다. 전계가 증가함에 따라 전도도는 증가하고 있으며 이는 Pool-Frenkel 방출이론 식 $\sigma = \sigma_0 \exp[-\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{2kT}]$ 으로부터 전도도도 $\ln \sigma$ 와 전계 $E^{1/2}$ 사이에 선형적인 관계가 성립하며 정의 기울기를 나타내었다. 이 관계는 누설전류의 메카니즘을 결정하는 요인으로 전계의 영향보다는 온도의 영향에 더욱더 민감한 전도 특성을 나타내었다. 그림 5는 인가전압에 따른 비저항 특성으로 인가전압의 증가에 따라 감소하는 특성으로 비저항 특성은 $\ln \rho$ 와 전계 $E^{1/2}$ 사이에 선형적인 관계가 성립하며 부의 기울기를 나타내었다. 이와 같이 온도의존성은 전도대내에 캐리어들이 격자의 열진동에 의하여 온도에 따라 이동도가 증가하기 때문으로 생각된다.

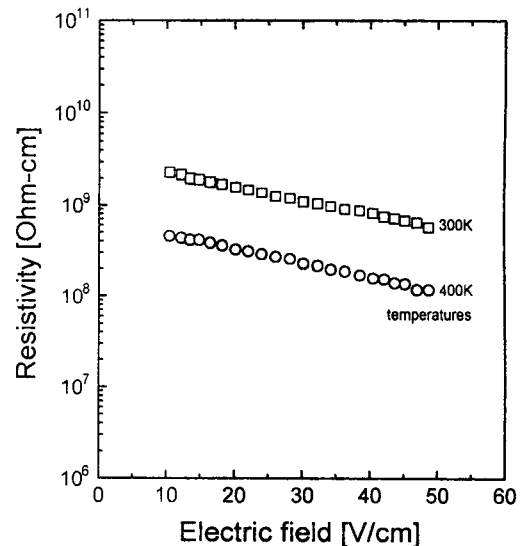


Fig. 5 The electric field dependent resistivity of thin film.

그림 6은 시편에 Al 전극을 0.5mm^2 으로 증착하여 LCR meter를 사용하여 30V 인가전압시에 1KHz의 측정신호로 정전용량을 측정하여 식 $\epsilon_s = \frac{C \cdot l}{\epsilon_0 \cdot A}$ 로 계산된 유전상수 값을 도시하였다. 정전용량과 비유전율은 함수관계가 있으므로 그 그래프의 추이는 거의 직선적이고 박막의 두께가 두꺼울수록 정전용량과 비유전율은 높게 나타났

으며, 박막 제작 온도가 높을수록 비유전율이 상승하는 결과를 나타내 보였다. 증착온도 300℃와 4000Å 두께에서 가장 높은 유전율을 나타내고 있었으며, 두께가 얇을수록 터널링 할 수 있는 가능성이 높기 때문에 누설전류가 증가하여 박막의 유전성에 나쁜 영향을 미친다고 생각된다. 반면 증착온도에 의한 영향은 온도상승에 따라 화학량론적인 Sr^{2+} 결핍의 감소와 TiO_2 상의 반응이 활발하여 박막 입자의 결정성이 향상되어 결정립자의 크기가 적어지므로 캐패시턴스의 공간전하층에 축적되는 에너지가 증가하는 결과로 생각된다.

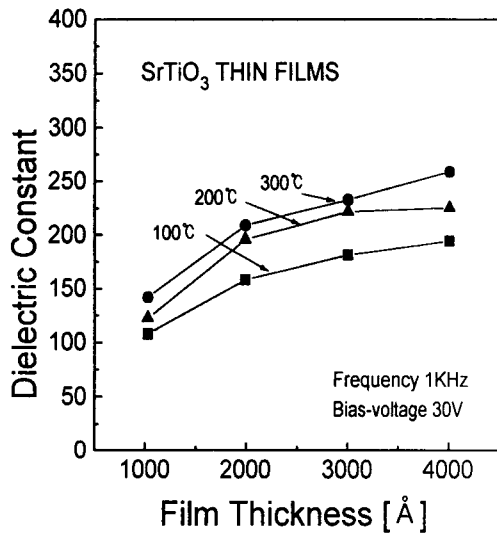


Fig. 6 Dielectric constants of thin films at various deposition thickness.

IV. 결론

본 연구에서는 RF-magnetron sputtering 방법으로 유전체 산화 스트로튬튬 캐패시터 박막을 제작하여 전기적인 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 누설전류밀도는 기판온도가 높을수록 높게 나타났다으며 10^{-5} 값으로 낮은 누설전류밀도를 내었다.
2. 캐패시터의 비저항은 10^5 로 높은 특성을 나타냈으며 절연체에서 요구되는 절연막으로의 적용성을 보였다.
3. SrTiO_3 박막의 유전상수는 증착온도가 높을수록 높은 유전상수 ($\epsilon=240$ 정도) 특성을 보였다.
4. 박막의 표면 사진은 SrTiO_3 박막에서 단일상의 단결정 박막으로 관측되었고 나타내었다.
5. 박막의 전기전도도는 전계가 증가함에 따라 전도도는 증가함을 보였다.

참고문헌

- [1]. Masahiko Hiratani, Kazushige Imagawa and Kazumasa Takagi, "Orientation and crystal structure of SrTiO_3 thin films prepared by pulsed laser deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 254-260, 1995.
- [2]. K. Morii, H. Kawano, I. Fujii, T. Matui and Nakayama, "Dielectric relaxation in amorphous thin films of SrTiO_3 at elevated temperatures," *J. Appl. Phys.* **73**(3), 1514-1919, 1 August, 1995.
- [3]. JOON SUNG LEE, HAN WOOK SONG, DAE SUNG YOON and SOO NO KWANG, "Preparation and characterization of SrTiO_3 thin films using ECR plasma assisted MOCVD," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **415**, 183-188, 1996.
- [4]. H. P. R. Frederikese and W. R. Hosier, "Hall Mobility in SrTiO_3 ," *Physical Review*, **161**, 1968.
- [5]. X. Chen, A. I. Kingon, et al, "Leakage and interface engineering in titanate thin films for non-volatile ferroelectric memory and ULSI drams," *Integrated Ferroelectrics*, **7**, 293-306, 1995.