[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 10, No. 9 (2000)

Zr이 첨가된 $(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$ 박막의 미세구조와 전기적 성질

박 상 식
상주대학교 신소재공학과

Microstructures and Electrical Properties of Zr Modified$(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$ Thin Films

Sang-Shik, Park
Dept. of Advanced Materials Engineering, Sangju National University

(2000년 6월 21일 받음, 2000년 7월 27일 최종수정본 받음)

초 록 고밀도 DRAM에서 박막 커패시터로의 적용을 위해 Zr이 첨가된 $(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$ 박막이 r.f. magnetron sputtering법에 의해 제조되었다. 증착된 박막들은 다결정질 구조를 보였으며 증착압력이 감소함에 따라 Zr/Ti의 비가 현저히 증가하였다. 이러한 영향으로 미세구조 및 거칠기는 증착압력이 낮을수록 양호한 결과를 보였다. 박막내 Zr이 감소할 때 유전상수값은 증가하였으며 본 연구에서 얻어진 박막들은 100kHz에서 380~525의 유전상수값을 나타냈다. 전압에 따른 커패시턴스와 분극량의 변화는 이력특성을 크게 보이지 않아 상유전상으로 형성되었음을 보였다. 누설전류밀도는 증착압력이 감소함에 따라 작아지는 경향을 보였고 10mTorr이상에서 증착된 박막의 경우 200kV/cm의 전계에서 10^{-7}~10^{-8}A/㎠의 차수를 갖는 누설전류밀도를 보여 본 연구에서 제조된 $(Ba_{1-x},Sr_x)(Ti_{1-y},Zr_y)O_3$ 박막은 고밀도 DRAM을 위한 커패시터에의 적용가능성을 보였다.

Abstract Zr modified $(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$ thin films as capacitor for high density DRAM were deposited by r.f. magnetron sputtering. The films deposited at various chamber pressure exhibited a polycrystalline structure. The Zr/Ti ratio of the films increased significantly with decreasing the chamber pressure and this variation affected the microstructure and surface roughness of films. When chamber pressure increased, dielectric constant of the films increased due to decrease of Zr. The thin films prepared in this study show dielectric constant of 380 to 525 at 100kHz. The variation of capacitance and polarization measured as a function of bias voltage suggested that all films were paraelectric phases. Leakage current exhibited smaller value as chamber pressure decrease and the leakage current density of the films deposited above 10mTorr was 10^{-7}~10^{-8}A/㎠ order at 200kV/cm. $(Ba_{1-x},Sr_x)(Ti_{1-y},Zr_y)O_3$ thin films in this study appeared to be potential thin film capacitor for high density DRAM.

Key words : BSTZ, thin films, DRAM, sputtering

1. 서 론

최근 높은 유전상수를 갖는 $(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$(BST) 박막이 DRAM (Dynamic Random Access Memory)의 커패시터에의 적용을 위해 많은 관심을 받고 있는데, 이러한 배경에는 고밀도 DRAM을 얻기 위해서는 고유전율을 갖는 커패시터 재료의 개발과 더불어 유전체의 두께를 감소시키는 것이 필수적으로 요구되는데 그 이유는 Gbit의 밀도를 갖는 커패시터는 0.1㎛²이하의 셀(cell) 크기에서 25fF이상의 충분한 커패시턴스를 갖기 위해서는 0.1nm이하의 SiO_2 등가두께가 필요하기 때문이다.[1] 따라서 기존에 사용되던 SiO_2 및 Si_3N_4는 이미 한계에 부딪치게 되었다. 그 동안 높은 유전상수를 갖는 재료로 Ta_2O_5[2], $BaTiO_3$[3], $SrTiO_3$[4], $(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$[5] 등이 연구되어 왔으며 이중 256 Mbit DRAM 이상에서 가장 유망한 유전체로 주목받고 있는 BST는 $BaTiO_3$에 Sr을 첨가함으로써 큐리(Curie) 온도를 상온이하로 내리고 높은 유전상수를 갖는 상유전체 특성을 보인다. 따라서 이미 sputtering[6], laser ablation[7], MOCVD[8] 등 여러 가지 증착법에 의해 제조되어 우수한 특성을 보였다. 그러나 단순 planer 구조로 갈 때 더 큰 유전상수가 필요하며, 얇은 두께에서도 누설전류밀도가 작을 것 등이 요구되고 있다. 이러한 점을 고려할 때 BST의 제특성을 유지하면서 더 큰 유전상수를 갖고 누설전류가 작은 재료가 필요하게 되었다. 그래서 BST의 Ti^{4+}보다 화학적으로 안정하며 누설전류에 주로 기여하는 Ti^{4+}를 대체할만한 물질로서 Zr^{4+}를 사용하여 누설전류를 줄이려는 의도로 $BaTiO_3$에 Zr으로 부분적으로 치환시킨 $Ba(Ti_{1-x},Zr_x)O_3$ (BTZ)에 대한 연구[9~11]가 일부 진행되었으나 유전상수는 BST에 비해 크게 개선 되지 않았다. 본 연구에서는 대안으로 BST에 Zr을 첨가한 $(Ba_{1-x},Sr_x)(Ti_{1-y},Zr_y)O_3$(BSTZ)를 고려하였다. $(1-x)BaTiO_3$-$xSrZrO_3$ 고용체는 넓은 조성범위에서 단일상으로 존재하며, x값이 0.2를 초과할 경우 DRAM의 사용온도범위에서 상유전체인 특성을 갖는다. 예비실험결과 x값이 0.35일 때 BSTZ 벌크세라믹의 유전상수는 $(Ba_{0.65},Sr_{0.35})TiO_3$의 것보다 약 3배 이상 더 큰 값을 보였으며 유전상수의 온도계수는 아주 작았다. 따라서

BSTZ 박막을 고밀도 DRAM에의 응용에 유망한 재료중의 하나로 고려해볼 수 있는데 BSTZ 벌크세라믹에 관한 연구는 보고[12,13]된 바 있지만 박막으로 제조하여 보고된 경우는 거의 없는 상황이다.

그러므로 본 연구에서는 BST에 Zr이 첨가된 BSTZ 박막을 Pt/Ti/SiO_2/Si 기판 위에 r.f. magnetron sputtering 방식에 의해 제조하여 박막의 조성변화에 따른 특성변화를 알아보기 위하여 증착압력을 실험의 변수로 택하여 이에 따른 미세구조 및 전기적 특성의 변화를 알아보고 고밀도 DRAM에의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실 험 방 법

BSTZ 박막이 Pt/Ti/SiO_2/Si 기판 위에 600℃에서 r.f. magnetron sputtering법에 의해 제조되었다. BSTZ 타겟의 제조를 위해 고순도 $BaCO_3$, $SrCO_3$, ZrO_2와 TiO_2 분말을 볼밀을 이용하여 분쇄 및 혼합한 후 1100℃에서 하소하였고 디스크 형태로 성형후 1200℃에서 3시간동안 소성하였다. BSTZ 박막 내에 Ba과 Sr의 부족을 보상하기 위해 타겟은 $(Ba_{0.65},Sr_{0.35})(Ti_{0.65},Zr_{0.35})O_3$의 기본조성에 $BaCO_3$와 $SrCO_3$를 각 30몰% 씩 과잉으로 첨가하였다.

터보펌프를 이용하여 초기 진공 분위기를 1×10^{-6}Torr로 유지한 후 개스를 주입하였고 스퍼터링 개스는 고순도 아르곤과 산소를 사용하였으며 증착압력에 따른 박막의 특성을 평가하기 위해 5mTorr에서 50mTorr까지의 다양한 증착압력하에서 BSTZ박막이 제조되었다. 증착압력은 챔버와 펌프사이의 주밸브와 유량계(MFC)를 조절하여 유지하였고 타겟의 오염물질을 제거하고 타겟조성의 균일화를 유지하기 위하여 증착전 30분 동안 선스퍼터링(pre-sputtering)을 하였으며 박막의 두께에 따른 특성변화의 효과를 제거하기 위하여 증착시간을 조절하여 각 증착압력에서 얻어진 박막들은 65~75nm의 두께를 갖도록 하였다. 별도의 후열처리 과정은 거치지 않았으며 기타 BSTZ 박막의 상세한 증착조건은 표 1에 나타내었다.

박막의 결정구조는 Cu Kα radiation과 Ni 필터를 사용한 X-ray 회절장치(XRD, Rigaku)를 이용하여 분석하였고 박막의 미세구조와 거칠기는 각각 주사형전자현미경(SEM) 및 원자력간현미경(AFM)을 이용하였으며 박막의 조성은 2.236MeV의 $4He^{2+}$ 이온을 사용한 RBS(Rutherford backscattering spectroscopy, NEC 3SDH)를 이용하여 분석하였다. 증착된 박막의 두께는 SEM 단면사진과 RBS 데이터를 이용하여 확인하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해 상부전극으로 100㎛의 직경을 갖는 백금을 약 100nm의 두께로 dc sputtering법으로 증착하여 MIM (metal-insulator-metal) 구조를 갖도록 하였다. 유전상수 및 유전손실계수의 주파수 및 전압(C-F, C-V)특성은 HP 4194A impedance gain phase analyzer를 이용하였고, 분극량의 전계 의존성(P-E)은 RT66A ferroelectric tester를 사용하였다. 누설전류특성은 Keithley 617 programmable electrometer를 0.01V 간격, 1초의 지연시간으로 설정하여 측정하였다.

Table 1. Deposition conditions for BSTZ thin films.

Target	$(Ba_{0.65}Sr_{0.35})(Ti_{0.65}Zr_{0.35})O_3$ with 30mole% excess $BaCO_3$, $SrCO_3$
Target diameter	5.08㎝(2inch)
Target-substrate distance	40㎜
Substrate	Pt/Ti/SiO_2/Si
Base pressure of chamber	1×10^{-6}Torr
Chamber pressure	5~50mTorr
R.F. power density	3.5W/㎠
Sputtering gas (Ar:O_2)	1:1
Substrate temperature	600℃

3. 결과 및 고찰

그림 1은 5~50mTorr의 증착압력 범위에서 증착한 BSTZ 박막의 X-ray 회절 패턴이다. 모든 박막들은 (110) 및 (211)면을 보이는 전형적인 다결정질의 BSTZ 상이 형성되었음을 보이며, 고온에서의 증착이나 열처리시 하부전극층인 Pt과 Ti이 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있는 Ti_3Pt상의 피크가 27°부근에서 보여진다. BST의 전형적인 회절 피크들과 마찬가지로 피크강도는 작으며, 증착압력이 증가함에 따라 이들의 회절피크 강도가 서서히 작아짐을 보인다. 이러한 원인은 증착압력이 높아짐에 따라 스퍼터되는 입자들의 평균자유행로의 감소로 운동에너지가 감소하기 때문에 기판표면에서의 표면이동도가 감소하여 결정성이 떨어짐에 기인하는 것이라 할 수 있다.

그림 2는 AFM에 의해 1㎛×1㎛ 면적의 표면 거칠기를 보이고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 증착압력이 감소함에 따라 거칠기가 감소함을 보였으며 50(a), 30(b), 10(c) 및 5mTorr(d)에서 증착된 박막의 평균 거칠기(Average roughness)는 각각 7.08, 5.21, 3.18 및 2.63nm를 보였다. 또한 SEM에 의한 표면미세구조 확인 결과 AFM 결과와 동일한 경향을 보이면서 50mTorr에서 증

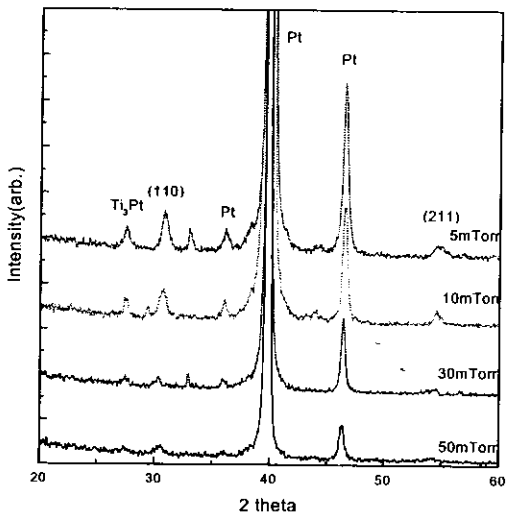

Fig. 1. XRD spectra of BSTZ films prepared as a function of the deposition chamber pressure.

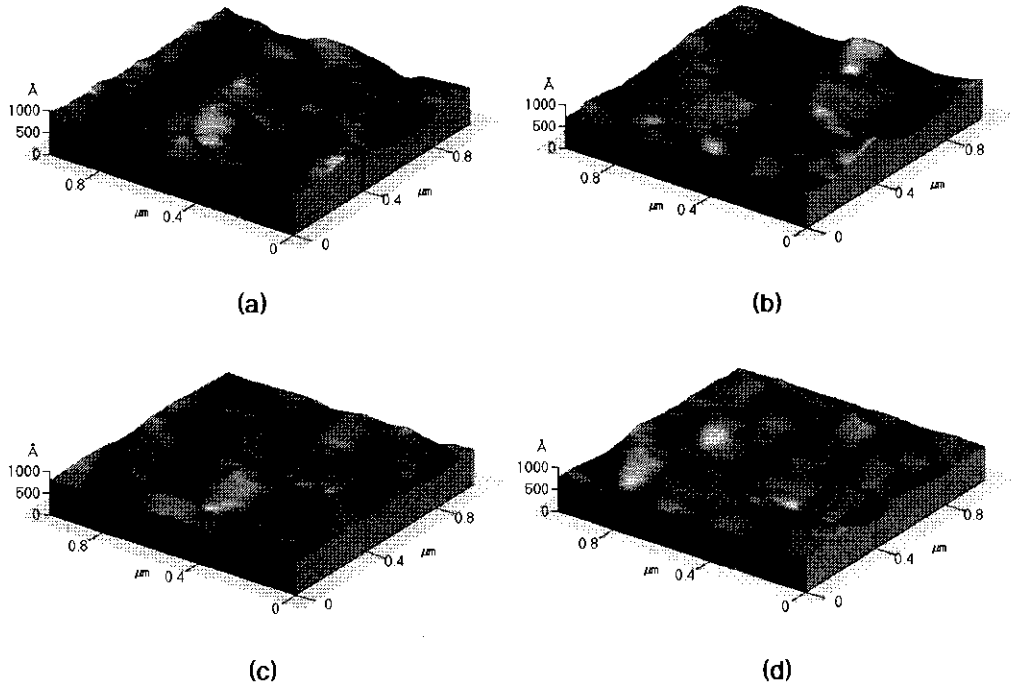

Fig. 2. AFM images of BSTZ thin films prepared as a function of chamber pressure; (a) 50mTorr, (b) 30mTorr, (c) 10mTorr and (d) 5mTorr.

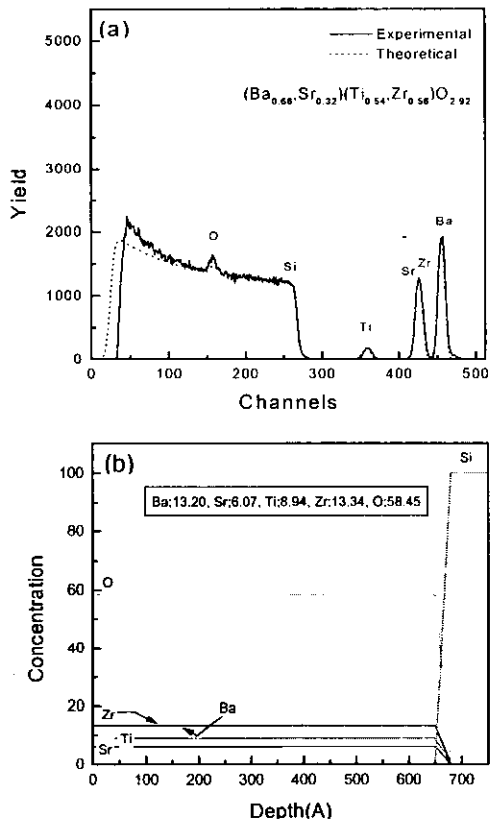

Fig. 3. RBS spectrum(a) and depth profile(b) of BSTZ film deposited at pressure of 50mTorr.

착된 박막의 경우 50~100nm의 입자들로 구성되어 있고 표면의 거칠기가 큰 형태를 보였으며 30mTorr 이하의 증착압력에서는 입자들의 형태가 보이지 않고 점차 치밀하면서 거칠기가 작은 표면구조를 보였다. 각 박막들에 대한 SEM 단면 이미지와 RBS 데이터를 이용하여 얻어진 박막들의 두께를 이용하여 계산된 증착속도는 일반적으로 스퍼터링 공정에서 증착압력이 증가함에 따라 증착속도가 감소하는 경향에서 예측할 수 있는 것처럼 50, 30, 10 및 5mTorr에서 각각 1.30, 1.33, 1.66, 3.01nm/min.을 보였다.

그림 3(a)는 증착된 박막들의 조성을 알아보기 위해 행해진 RBS 스펙트럼이다. 그림에는 50mTorr의 증착압력에서 증착된 박막의 RBS 스펙트럼을 보였다. Pt/Ti/SiO_2/Si 기판 위에 증착된 BSTZ박막의 경우, Ba과 Sr이 Pt 피크와 중첩되어 나타나 정확한 분석을 할 수가 없어 Si (100) 기판 위에 동일한 증착압력의 조건으로 증착하여 조성분석을 하였다. 점선은 Chark Evans software를 사용한 BSTZ 박막의 이론적 모사이며 실선은 증착막의 측정값이다. 50mTorr에서 증착된 박막의 조성은 $(Ba_{0.65}Sr_{0.32})(Ti_{0.54}Zr_{0.56})O_{2.92}$를 보여 타겟의 조성을 고려할 때 Ba과 Sr의 조성은 측정오차범위에서 거의 변화를 보이지 않았다. 다른 박막들의 조성을 분석해본 결과 50mTorr에서 증착된 박막과 마찬가지로 (Ba+Sr)/(Ti+Zr)의 비는 거의 변화를 보이고 않았고 모든 박막에서 Ba/Sr의 비는 변화가 없이 타겟의 조성과 거의 유사하다. 그러나 Zr/Ti의 비는 50, 30, 10 및 5mTorr의 증착압력에서 각각 1.03, 1.48, 1.69 및 2.75로 현저히 증가하며 타겟의 조성과 차이가 남을 보였는데 타겟의 조성에 비해 Ti는 감소하며 Zr은 증가한 값을 나타냈다. 이러한 결과로부터 Ba과 Sr은 타겟 제조시 과잉량의 첨가로 타겟조성과 유사한 조성을 갖지만 Ti과 Zr의 경우 타겟에서 Zr/Ti의 비가 0.54임에도 불구하고 Ar이온으로 스퍼터링시 Zr의 스퍼터링률(sputtering

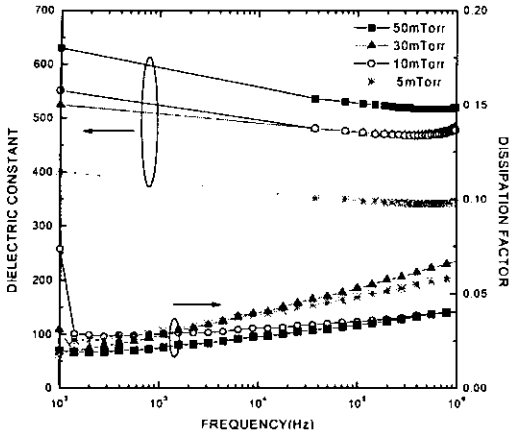

Fig. 4. Dielectric constant and dissipation factor of BSTZ films deposited at various pressure as a function of frequency.

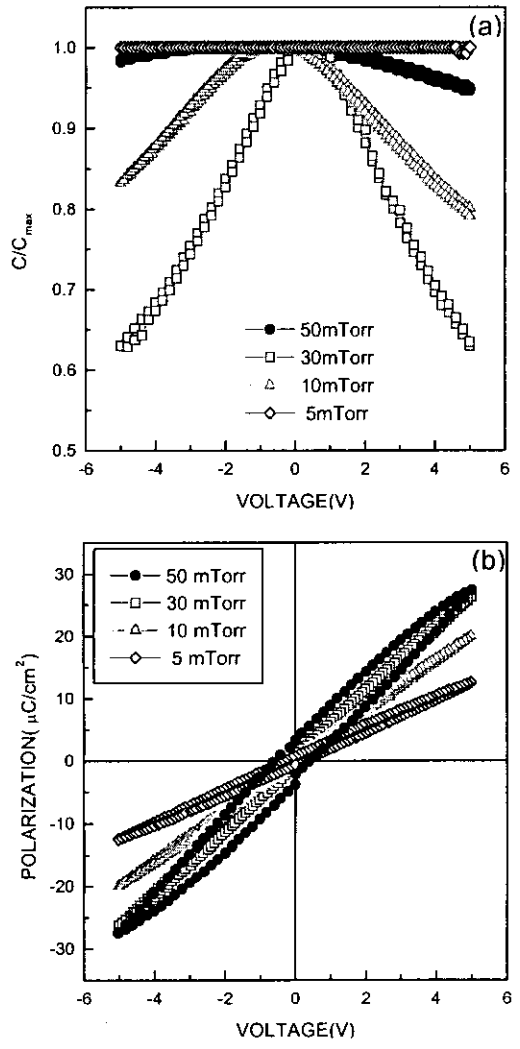

Fig. 5. Capacitance-voltage(a) and polarization-voltage(b) behavior of BSTZ films deposited at various pressure as a function of frequency.

yield)이 높아 증착조건에 따라 조성비의 변화를 보이는 것으로 보인다. 증착압력이 증가함에 따라 Zr의 양이 적어지는데 이로 인해 그림 2의 고찰시 언급한 것처럼 입도나 거칠

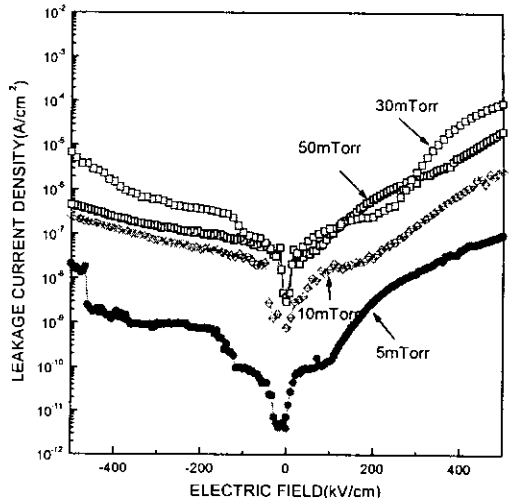

Fig. 6. Current-voltage plot of BSTZ films deposited at various pressure.

기가 작아지는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ 세라믹이나 박막의 경우에 Zr의 량이 증가함에 따라 입도가 작아지는 것으로 보고[12,9]된 결과와 일치한다고 볼 수 있다.

그림 3(b)는 RBS 스펙트럼 데이터를 이용하여 깊이에 따른 조성비를 보인 그림인데 65nm의 BSTZ 박막 전체에 걸쳐 기판인 Si 기판까지 균일한 조성비를 유지하고 있으며 SiO_2의 두께는 5~10Å을 보였으며 다른 증착압력에서 증착된 박막들의 경우도 앞서 언급한 조성비의 차이는 있지만 50mTorr의 경우와 유사하게 균일한 조성분포를 보였다.

그림 4는 다양한 증착압력에서 증착된 박막들의 유전상수와 손실계수의 주파수 의존성을 보이고 있다. 100Hz에서 1MHz의 주파수 영역에서 유전상수는 증착압력이 증가함에 따라 유전상수가 증가하는 경향을 보이는데 이는 Zr의 양이 적을 경우 유전상수가 증가하는 BTZ의 연구결과[9]와 유사하다. 손실계수는 증착압력에 따라 크게 변화하지 않는 값을 보인다. 50mTorr에서 증착된 박막의 100kHz에서의 유전상수와 유전손실은 각각 525와 0.03을 보여 BST에 대한 여러 보고[14,15]에서 얻어진 값들과 비교할 때, 양호한 특성을 보였다.

Pt/BSTZ/Pt 커패시터에 인가전압을 -5V에서 +5V로 다시 +5V에서 -5V로 가하면서 100kHz에서의 커패시턴스의 변화를 나타낸 C-V(Capacitance-Voltage)곡선을 그림 5(a)에 나타냈다. 세로축의 값은 최대 커패시턴스를 기준으로 한 커패시터의 변화로 나타내었는데 모든 증착조건에서 Zr이 첨가되지 않은 BST의 경우에서처럼 바이어스 전압이 증가함에 따라 커패시턴스가 감소하는 경향을 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 0의 바이어스로부터 양 혹은 음의 전압인가에 따라 DRAM에의 적용시 요구되는 이력특성이 없는 상유전상(paraelectrics)의 특성을 보이고 있으며 50mTorr의 경우를 제외하고 증착압력이 감소함에 따라 전압인가에 따른 C/Cmax값의 변화는 작아지고 있다. 그림 5(b)는 인가전압에 따른 분극량의 변화를 나타낸

그림이다. 각 커패시터의 커패시턴스에 따라 최대분극값이 차이고 남을 보이며 50mTorr의 경우는 다소 큰 이력특성을 보이는데 이러한 영향이 조성의 변화에 기인하는 것인지는 향후 규명이 필요하다. 50mTorr에서 증착된 박막을 제외한 박막들은 전체적으로 작은 이력특성만을 보여 그림 5(a)의 결과와 마찬가지로 증착된 박막들이 상유전상으로 성장하였음을 보여준다.

그림 6(a)는 증착된 박막들의 전계에 따른 누설전류거동을 보이고 있다. 50mTorr에서 증착된 박막의 경우 다소 벗어나는 특성을 보이지만 그 외에는 증착압력이 감소함에 따라 누설전류밀도가 낮아지고 5mTorr에 이르러서는 급격하게 작은 값을 보인다. 이러한 원인은 증착압력이 작아짐에 따라 Ti을 치환하는 Zr의 양이 증가하면서 나타나는 현상으로 볼 수 있으며 또 다른 원인은 표면 미세구조에서 보았듯이 증착압력이 작을수록 표면 거칠기가 작아져 안정한 구조를 갖기 때문이라 판단된다. 10mTorr이상에서 증착된 박막의 경우 200kV/cm의 전계에서 $6\times10^{-8}\sim6\times10^{-7}$A/㎠ 값을 보이고 있어 BST박막에 비해 크게 개선되지 않았으나 5mTorr에서 증착된 박막의 경우 3×10^{-9}A/㎠의 우수한 누설전류특성을 보였다.

4. 결 론

$(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$에 Zr이 첨가된 BSTZ 박막이 다양한 증착압력하에서 r.f. magnetron sputtering 방법에 의해 제조되었다. 결정성, 미세구조 및 거칠기는 증착압력이 낮을수록 양호한 결과를 보이는데 이는 증착압력이 증가시 스퍼터되는 입자들의 평균자유행로의 감소로 운동에너지가 감소하기 때문에 기판표면에서의 표면이동도의 감소와 박막 내 Zr의 감소가 이에 기여하기 때문이다. 증착압력이 증가함에 따라 Ba과 Sr은 변화를 보이지 않은 반면, Zr/Ti의 비는 현저히 감소하였다.

증착압력 증가시 Zr의 감소로 유전상수값이 증가하는 경향을 보였으나 유전손실값은 이에 따른 영향은 확인할 수 없었으며 50mTorr에서 증착된 박막에서 100kHz에서의 유전상수와 유전손실은 각각 525와 0.03을 보여 BST 이상의 특성을 보였고 누설전류밀도는 Zr의 양이 증가함에 따라 작아지는 경향을 보였다. 10mTorr이상에서 증착된 박막의 경우 200kV/cm의 전계에서 $10^{-7}\sim10^{-8}$A/㎠의 차수를 갖는 누설전류밀도를 보여 고밀도DRAM에 BST와 더불어 향후 많은 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. S. Yamamichi, A. Yamamichi, R. Park, T. King and C. Hu, IEEE Trans. Elec. Dev. **46**, 342 (1999).
2. R. Moazzami, C. Hu and W.H. Shepherd, IEEE Trans. Elec. Dev. **39**, 2044 (1992).
3. K. Sreenivas, A. Mansingh and M. Sayer, J. Appl. Phys. **62**, 4475 (1987).
4. S. Nam and H. Kim, J. Appl. Phys. **72**, 2895 (1992).
5. T. Horikawa, N. Mikami, T. Takita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato and M. Nunoshita, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4126 (1993).
6. S. Park, J. Won, K. Lee, J. Choi and C. Park, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5757 (1996).
7. V. Mehrotra, S. Kaplan, A.J. Sievers and E.P. Giannelis, J. Mater. Res. Soc. **8**, 1209 (1993).
8. Y. Takeshima, K.Shiratsuyu, H. Takagi and Y. Sakabe, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5870 (1997).
9. S. Hoffmann and R. Waser, Integrated Ferroelectrics, **17**, 141 (1997).
10. H.J. Shy and T.B. Wu, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 5638 (1998).
11. T.B. Wu, C.M. Wu and M.L. Chen, Thin Soild Films **334**, 77 (1998).
12. I.C. HO, S.L. Fu, J. Mat. Science, **25**, 4699 (1990).
13. C.F. Yang, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 188 (1997).
14. E.S. Choi, J.C. Lee, J.S. Hwang and S.G. Yoon, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 5317 (1999).
15. T.Li, P. Zawadski, R.A. Stall, S. Liang and Y. Lu, Integrated Ferroelectrics **17**, 127 (1997).