Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 12, No. 10, pp. 903-908, 1999.

PLD법으로 제작된 (Ba, Sr)TiO$_3$ 박막의 구조 및 유전특성에 관한 연구

논 문
12-10-12

A Study on Structural and Dielectric Properties of the (Ba,Sr)TiO$_3$ Thin Films Prepared by PLD

김성구*, 마석범**, 장낙원***, 박정흠***, 박종우***, 박창엽*

(Seong-Goo Kim*, Suk-Bum Mah**, Nak-Won Jang***, Jeong-Heum Park***, Jong-Woo Park***, Chang-Yub Park*)

Abstract

$(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO_3$(BST) thin films were fabricated with different substrate temperature and postannealing time by pulsed laser deposition(PLD). BST films on Pt/Ti/SiO_2/Si were of polycrystalline perovskite structure without preferred orientation. As substrate temperature increased, BST peak intensities in XRD increased up to 750℃. At 800℃, however, the intensities decreased because of the appearance of another pyrochlore which is due to Pt and Ti in substrate. BST thin films post-annealed in O_2 for 20 min, pyrochlore peaks became smaller and BST peaks became larger. BST thin films deposited at 750℃ and post-annealed for 20 min had dielectric properties of $\epsilon_r = \sim 680$, dielectric loss = ~0.01, and showed a paraelectric polarization versus electric-field (P-E) hysteresis relationship.

Key Words(중요용어) : BST thin films(BST박막), pulsed laser deposition(PLD법), substrate temperature(기판온도), post-annealing time(후열처리시간)

1. 서 론

페로브스카이트 구조를 가지는 (Ba,Sr)TiO_3 (BST) 강유전체는 고유전율을 가질 뿐 아니라 우수한 절연특성을 가지고 있어서 고집적 메모리, MMIC 등의 캐패시터 소자로의 연구가 최근 증가하고 있으며 이 중 CMOS Si IC 칩에 특정한 강유전체막을 집적시켜 초고집적 DRAM의 정보저장 캐패시터층으로 응용하는 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 특히, giga bit급 이상의 ULSI DRAM의 구현에 있어서 기존의 Si를 기반으로 하는 유전체 캐패시터층으로는 초고집적화에 대응한 전하저장용량의 확보가 한계에 이르러 보다 유전율이 높은 유전체 박막을 적용함이 불가결한 것으로 평가되고 있다[1]. $x<0.7$인 $(Ba_x,Sr_{1-x})TiO_3$는 상온에서 상유전성을 나타내어 에이징(aging)과 피로현상(fatigue)을 거의 갖지 않는 특성으로 인해 고집적 DRAM에 사용되는 가장 유망한 재료로 부각되었다. 또한 BST는 실온에서 높은 유전상수와 작은 유전손실을 갖는다[2].

BST를 박막화하는 방법에는 MOD, CVD, sol-gel, sputtering, PLD 등이 있으며, 강유전 박막은 재료 본래의 특성뿐만 아니라 박막 형성방법에 의해서도 상당한 특성의 변화가 있으므로 응용분야와 목적에 따라 적절한 제조방법이 선택되어야 한다. 이 중 과거 YBCO 등의 초전도체 박막형성에 적용되어 왔던 PLD법이 최근 들어 강유전체 박막의 제작에 적용되고 있다. PLD법은 물리적 증착법의 하나로 단파장의 레이저 펄스로 타겟표면을 융제(ablation)함으로써 기판 위에 박막을 형성시키는 방법으로 화학양론(stoichiometry)이 우수한 다성분계 화합물 박막의 제작이 가능하며 휘발성분을 억제할 수 있는 고

* : 연세대학교 전기·컴퓨터공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134번지, Fax : 02-393-3973 E-mail: sgkim97@bubble.yonsei.ac.kr)
** : 용인송담대학 전기설비과
*** : 삼성전자 반도체연구소 TD팀
1999년 7월 15일 접수, 1999년 10월 5일 심사완료
('99 춘계학술대회에서 추천된 논문임)

압 증착이 가능하고 입자의 높은 운동에너지로 인해 저온증착과 빠른 증착이 가능하다[3].

본 논문에서는 BST박막을 증착온도, 후열처리시간 등의 조건을 변화시켜가며 PLD법으로 제작하고 구조 및 유전특성에 대한 고찰을 통해 PLD법에 의한 최적의 BST 제작조건을 알아보고자 한다.

2. 실 험

본 실험에서는 $(Ba_{0.6},Sr_{0.4})TiO_3$ 조성을 타겟으로 선정하여 산화물 혼합법을 이용하여 제작하였다[3]. 제작된 타겟으로 PLD기법에 의해 박막을 제조하였으며 BST 박막을 제조하기 위한 기판으로 Pt(2000 Å)/Ti(500 Å)/SiO_2(6000 Å)/Si(p-type)를 사용하였다. 레이저원은 3rd harmonic generator를 이용한 파장 355 ㎚의 Nd:YAG laser를 사용하였으며 에너지 밀도 2 J/㎠, 주파수 5 ㎐으로 하여 실험하였다. 그림 1은 본 실험의 PLD 시스템 개략도이다. 우선, 기판과 타겟을 챔버내에 부착시킨 후 10^{-6} Torr의 고진공상태를 유지하면서 기판을 증착될 온도로 가열한다. 기판이 증착온도에 도달하면 증착 분위기를 만들기 위해 적당한 압력까지 O_2를 공급한 후 증착을 시작한다. 균일한 타겟의 ablation을 위해서 타겟을 회전시키며 레이저를 조사하였으며 기판을 결정화 온도까지 가열한 상태에서 증착을 행하는 in-situ 방법을 사용하였는데 이 방법은 증착된 박막의 결정성 및 표면 morphology가 증착 시의 기판온도와 분위기 산소압에 크게 영향을 받는다. 본 실험에서는 증착시 산소압을 변화시켜 실험을 한 결과 최적의 조건인 300 mTorr로 고정하고[4] 기판온도를 500~800℃의 범위에서 변화시키며 두께 5000 Å의 BST박막을 증착하였으며 증착이 끝난 후 1 atm.의 O_2 분위기에서 증착온도를 그대로 유지한 채 10, 20, 30분간 후열처리를 행하였다.

증착된 박막의 구조적 특성을 측정하기 위하여 XRD 분석을 통하여 제작조건에 따른 BST 박막의 결정화 특성을 알아보았다. 결정구조는 Rigaku사의 박막용 X선 회절 분석기로 20° ~ 60°까지 관찰하여 분석하였다. 주사방식은 기판의 영향을 최대한 배제할 수 있는 glancing angle법을 사용하였다. 또한, 소성된 박막의 유전 특성을 측정하기 위하여 진공 증착기를 사용하여 Au를 상부전극으로 증착하였다. 상부전극은 직경이 250 ㎛인 원형전극을 사용하였으며 최종적으로 metal-ferroelectric-meta (MFM) 구조의 캐패시터를 제작하여 유전특성을 측정하였다. 정전용량과 유전손실은 HP4663A LCR meter를 사용하여 상온에서 10 ㎑, 50 ㎷에서 측정하였으며 측정된 정전용량에서 유전율을 계산하였다. 이력곡선은 Sawyer-Tower회로를 이용하여 측정하였으며 1 ㎑의 정현파를 인가전압으로 하였다.

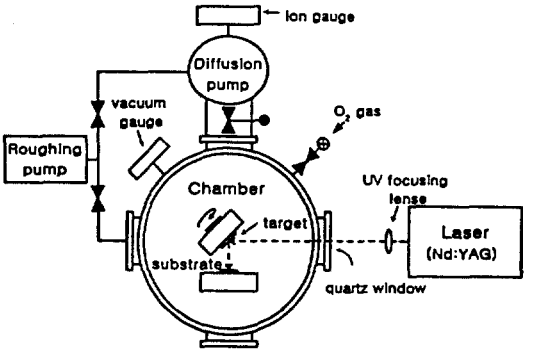

그림 1. PLD 시스템 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of the Pulsed laser deposition

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD분석

그림 2는 BST박막의 기판온도에 따른 XRD 결과이다. 측정은 기판의 영향을 최대한 배제하기 위하여 Glancing angle XRD법으로 입사각(α)을 2°로 하여 측정하였다. BST 박막에 대한 peak에 대해 알아보면, 500℃에서 증착된 박막은 낮은 증착 온도로 인해 결정화가 충분히 진행되지 않아 전체적으로 BST 페로브스카이트 피크가 약하게 검출되었고, 온도가 증가할수록 결정성장이 이루어져 BST 피크의 세기가 커져서 750℃에서 최대값을 보이다가 800℃에서 조금 작아졌다. 최대강도를 가지는 BST 피크는 (110) 결정면을 나타내었는데 BST 벌크의 XRD 분석에서도 같은 결과를 나타내었다[2]. 이로부터 BST 박막은 우선배향(preferred orientation)을 나타내지 않는 다결정 페로브스카이트 구조를 가짐을 확인할 수 있었다[5]. 한편, 본 실험은 in-situ 방법에 의해 박막을 형성하였으므로 박막의 증착 전에 기판이 산소 분위기의 고온에서 가열상태에 있게 되므로, 기판 표면에서 하부전극의 결정성에 변화가 생겨 다음에 증착될 박막의 성장에 영향을 줄 것이 예상된다. 따라서 하부 기판에 의한 peak에 대해 알아보

면, Pt기판에 의한 peak는 40°(Pt(111))와 47°(Pt(200))에서 나타났으며 증착온도가 높을수록 peak의 세기가 증가해서 700℃에서 최대값을 가지다가 그 이상의 온도에서 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 기판온도에 관계없이 38° 위치에서 이상peak가 보이는데, 기판 가열에 의해 기판의 Ti가 위로 확산하여 Pt와 반응해서 생성된 Pt-Ti 금속간 화합물의 peak로 판단되며[6] 700℃이상의 고온영역에서 28°와 45°에서 미세한 이상 peak가 보이는데 이 또한 기판 Ti에 의한 peak라고 판단된다[7].

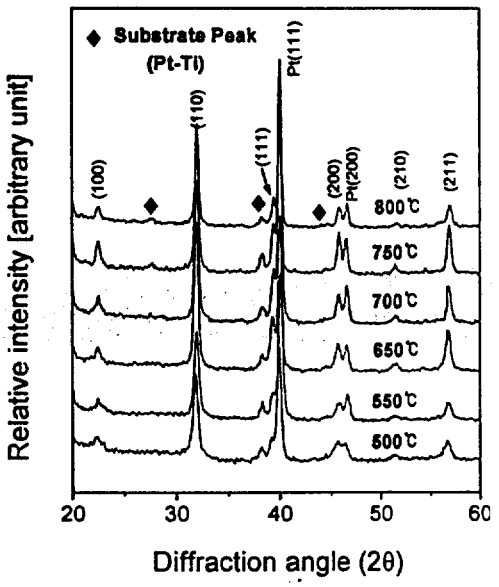

그림 2. 기판온도에 따른 BST박막의 XRD
Fig. 2. XRD peaks of BST thin film according to substrate temperature

그림 3은 기판온도가 750℃인 BST 박막의 후열처리시간에 따른 XRD 분석결과이며 표 1은 XRD 결과로부터 얻어진 후열처리시간에 따른 피크값이다. 후열처리를 하지 않은 박막은 결정화가 충분히 이루어지지 않아 전체적으로 페로브스카이트 피크가 약하게 검출되었고, 후열처리시간이 증가할수록 20분까지는 결정성장이 이루어져 BST 피크의 세기가 커졌다. 하지만, 후열처리시간이 30분인 경우 오히려 BST 피크의 세기는 감소하고 이상 피크의 세기는 증가하였는데 이러한 경향은 결정성장의 감소에 의한 것이 아니라 그림 2에서 설명한 것과 같이 기판 Pt와 Ti에 의한 이상이 증가하였기 때문이라고 생각된다[8]. 따라서, 기판의 Pt 및 Ti의 영향을 자세히 알아보기 위하여 Glancing angle XRD에서 입사각(α)의 크기를 증가시키면서 그에 따른 XRD 결과를 관찰하여 그림 4에 나타내었다.

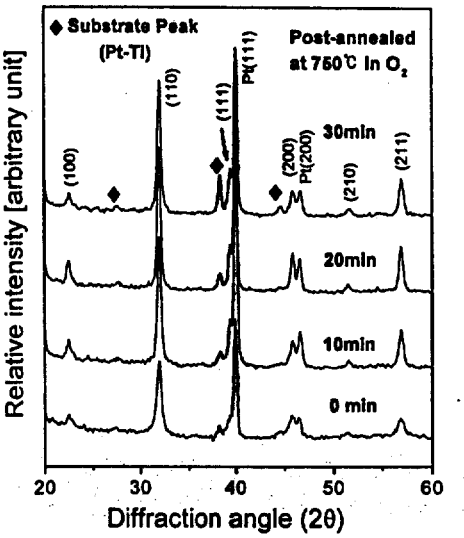

그림 3. 후열처리시간에 따른 BST박막의 XRD
Fig. 3. XRD peaks of BST thin film according to post-annealing time

표 1. 후열처리시간에 따른 피크값
Table 1. Peak intensities according to post annealing time

후열처리 시간	결정면					
	100	110	111	200	210	211
0 min	176	612	246	192	82	224
10 min	239	937	384	236	102	312
20 min	262	1018	374	317	110	361
30 min	193	951	362	215	98	297

그림 4에서 기판온도 750℃, 후열처리시간 20분인 BST 박막을 XRD의 입사각을 증가시켜 2°, 4°, 6°, 10°인 경우의 결정구조를 알아보았다. 입사각이 증가할수록 BST peak의 세기는 큰 변화가 없었으며 기판 Pt의 영향을 더 받아 Pt(111), Pt(200) peak의 세기는 급격히 커졌으며, 그림 2에서 나타났던

38°의 이상 peak 외에, 입사각 2°에서는 보이지 않던 미세한 이상 peak들이 입사각이 증가함에 따라 28°와 37° 부근에서 나타나 점점 세기가 증가하였다. 이 peak들은 그림 4에서 살펴본 바와 같이 기판 Ti에 의한 peak임을 알 수 있었다. XRD 분석 결과를 종합해 볼 때, in-situ 방법으로 증착할 경우 고온영역에서 하부 기판의 영향을 완전히 제외시킬 수는 없으나 적절한 시간동안의 후열처리를 통하여 기판에 의한 이상의 크기는 줄이고 BST 페로브트카이트상의 결정화는 더욱 진행시킬 수 있음을 알 수 있었다.

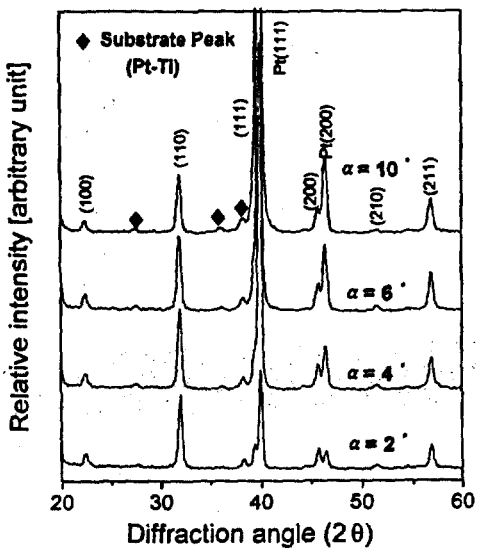

그림 4. 입사각의 변화에 따른 BST박막의 XRD
Fig. 4. XRD peak of BST thin film according to incident angle

3.2 유전특성

그림 5에 기판온도에 따른 BST 박막의 유전율 및 유전손실의 변화를 나타내었다. 유전율은 증착온도가 높아질수록 증가해서 750℃에서 최대값을 보인 후 800℃에서 감소하였으며 유전손실은 전 온도 영역에서 0.03이하의 낮은 값을 나타냈다. 이는 XRD 분석에서 살펴본 바와 같이 온도가 증가할수록 결정화가 진행되어 750℃의 온도에서 페로브스카이트상이 완전히 형성되기 때문이며 800℃에서 증착된 박막의 경우는 높은 기판온도에서 낮은 유전율을 가지는 기판의 Ti가 위로 확산하여 존재하기 때문에[7]. [8] 캐패시터의 정전용량이 낮아져 오히려 박막의 유전율이 줄어든 것으로 생각된다. 유전율 및 유전손실의 상대적인 비를 고려할 때 적정한 증착온도는 750℃로 판단되며, 이 온도에서 ~680의 높은 유전율과 ~0.01의 낮은 유전손실을 나타내었다. 이 값은 같은 조성을 비슷한 두께로 sol-gel법을 이용하여 제작한 경우 ~430의 유전율과 ~0.05의 유전손실을 보인 결과에 비해 우수한 유전특성을 보였다[9].

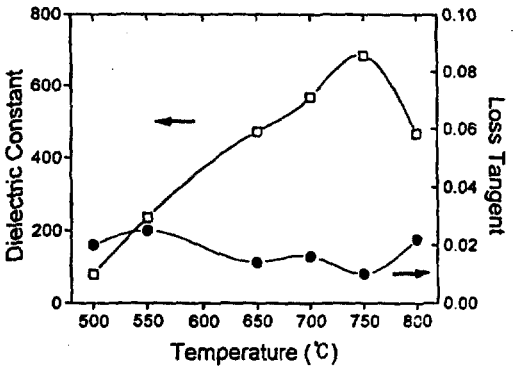

그림 5. 기판온도에 따른 BST 박막의 유전상수와 유전손실
Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss according to substrate temperature

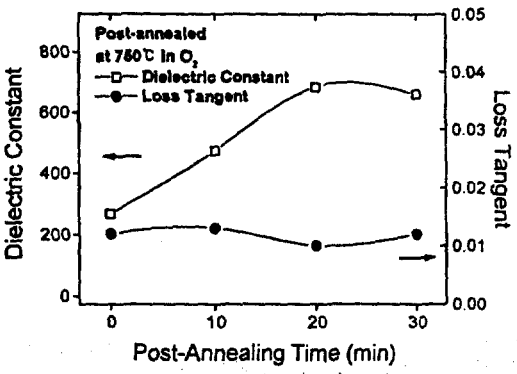

그림 6. 후열처리시간에 따른 BST박막의 유전특성
Fig. 6. Dielectric constant and dielectric loss according to post-annealing time

그림 6에 후열처리시간에 따른 BST 박막의 유전율 및 유전손실의 변화를 나타내었다. 증착 및 후열처리 온도는 모두 750℃이었다. 후열처리시간이 길어짐에 따라 유전율은 큰 폭으로 증가하다가 20분에

서 최대값을 나타내었으며 30분에 이르러 감소하였고 유전손실은 0.02이하의 값으로 거의 변화가 없었다. 이는 그림 4에서 살펴본 바와 같이 후열처리시간이 증가할수록 BST 페로브스카이트상의 결정화는 더욱 진행되고 낮은 유전율을 가지는 기판 Ti에 의한 이상은 줄어들기 때문이다. 또한 1 atm의 산소 분위기에서 후열처리를 행하였으므로 증착과 후열처리 동안 발생할 수 있는 산소공공(oxygen vacancies)을 적절히 보상한 것으로 생각된다[10]. Sputtering[11]이나 CVD법[12]에 의해 제작된 BST 박막의 경우 후열처리공정에 의해 BST박막의 유전특성이 향상되었다는 보고가 있다. 본 연구에서는 PLD법에 의해 제작된 BST 박막을 후열처리에 의해 유전특성이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

3.3 이력특성

그림 7은 BST 박막의 기판온도에 따른 이력곡선을 나타내었다. 650℃~800℃범위의 증착온도에서 모두 잔류분극(remanent polarization)과 항전계(Coercive Electric Field)값이 매우 작은 상유전성을 나타내었으며 이력곡선의 기울기(slope)는 증착온도가 증가할수록 조금씩 커져 750℃에서 최대값을 보인 후 800℃에서 다시 줄어들었다. 이는 유전율 증가에 따른 정전용량의 증가에 기인한다. Takashi는 최근 epitaxial BST박막이 벌크타입 BST보다 더 큰 강유전성을 나타내었다고 발표하였는데[13] 이는 유전체 박막과 전극과의 격자 부정합(lattice mismatch)을 이용하여 배향성이 높은 박막을 형성한 것이다. 본 연구에서 제작한 BST 박막은 XRD 분석에서 살펴본 것과 같이 우선배향(preferred orientation)을 나타내지 않는 다결정 페로브스카이트 구조를 가지므로 상온에서 상유전성을 나타내었다. 상온에서 상유전성을 나타내는 BST박막은 에이징(aging)과 피로현상(fatigue)을 거의 갖지 않으므로 고집적 DRAM의 전하저장 캐패시터층으로의 응용에 적합하다.

그림 8은 BST 박막의 후열처리시간에 따른 이력곡선을 나타내었다. 후열처리를 하지 않은 박막의 경우 기울기가 매우 작으며 선형(linear) 특성을 나타내었으며 후열처리시간이 증가할수록 기울기가 증가해서 20분의 경우 최대값을 나타낸 후 30 분에서 다시 줄어들었다. 후열처리를 하지 않은 경우는 그림 4의 XRD 결과와 그림 6의 유전특성 분석에서 살펴본 바와 같이 결정화가 제대로 이루어지지 않아 유전율값도 매우 작게 나타났으며 고전계에서의 포화현상도 나타나지 않음을 알 수 있다. 하지만 후열처리시간이 증가할수록 결정화가 이루어지면서 유전율 증가에 따라 그래프의 기울기가 증가하였으며 고전계 영역에서의 포화현상도 나타났다.

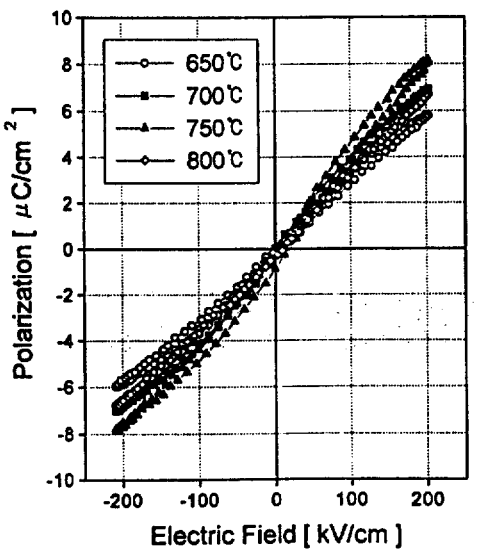

그림 7. 기판온도에 따른 BST박막의 이력곡선
Fig. 7. Hysteresis curve of BST thin film according to substrate temperature

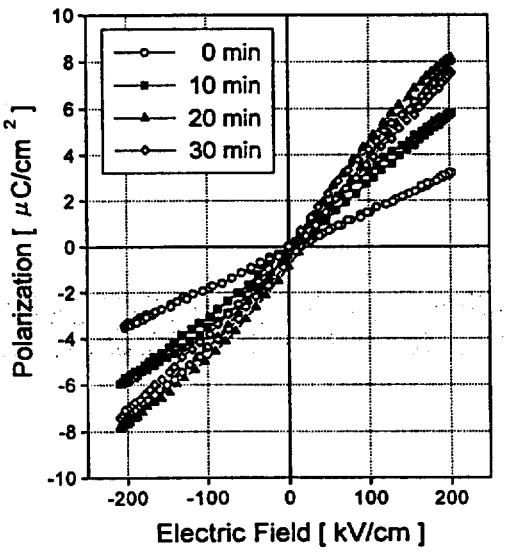

그림 8. 후열처리시간에 따른 BST박막의 이력곡선
Fig. 8. Hysteresis curve of BST thin film according to post-annealing time

4. 결 론

본 연구에서는 BST 박막의 특성을 알아보기 위해 PLD법에 의해 증착온도와 후열처리시간을 변화시켜 제작하였으며 제작된 BST 박막의 결정화 특성과 유전율, 유전손실, 이력곡선을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

1. $Pt/Ti/SiO_2/Si$ 기판 위에 증착된 BST 박막은 우선 배향(preferred orientation)을 갖지 않는 다결정 페로브스카이트 구조를 나타내었다.
2. PLD법에 의해 제작된 BST 박막은 기판온도가 커질수록 결정성장이 이루어져 BST 페로브스카이트 피크의 세기가 커져 750℃에서 최대값을 나타내었다. 800℃에서는 이상피크들이 나타나면서 BST 피크의 세기는 조금 작아졌는데 기판가열에 의해 생긴 기판 Pt, Ti에 의한 이상 피크로 판단된다.
3. 후열처리에 의해 유전율은 큰 폭으로 증가하였는데 이는 BST 페로브스카이트 결정성이 증가하였으며 증착과 후열처리 동안 발생할 수 있는 산소공공(oxygen vacancies)이 적절히 보상되었기 때문이라고 판단된다.
4. 유전율 및 유전손실의 상대적인 비를 고려할 때 적정한 증착온도 및 후열처리시간은 750℃, 20 분이었으며, 이 온도에서 ~680의 높은 유전율과 ~0.01의 낮은 유전손실을 나타내었다.
5. BST박막은 650℃~800℃범위의 기판온도에서 모두 잔류분극값과 항전계값이 매우 작은 상유전성을 나타내었다.

이상의 결과에서 PLD법에 의한 BST 박막의 최적 제작조건은 기판온도 750℃, 후열처리시간 20분임을 알 수 있었으며, 이 때 BST 박막은 완전한 페로브스카이트 구조를 이루어 ~680의 높은 유전율과 ~0.01의 낮은 유전손실과 상유전성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Takeharu et. al., "Dielectric Properties of $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ Thin Films Prepared by RF Sputtering for Dynamic Random Access Memory Application", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 9B, pp. 5187~5191, 1994.
2. Douglas B. Chrisey et. al., "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", Naval Research Industry, 1994.
3. 홍상기 외 5인, "Laser Ablation용 (Ba,Sr)TiO_3 타겟의 구조 및 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회, 추계학술, pp. 37~40, 1998.
4. 주학림 외 5인, "레이저 어블레이션법을 제작된 (Ba,Sr)TiO_3 박막의 구조 및 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회, 춘계학술, pp. 122~125, 1999.
5. Takanori Nakamura et. al., "Effect of Oxygen Pressure on $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ Thin Films by Pulsed Laser Ablation", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, No. 9B, pp. 5150~5153, 1995.
6. 박정흠 외 4인, "레이저 어블레이션에 의한 (Pb,La)TiO_3 박막의 제작", 한국전기전자재료학회, Vol. 11, No. 2, pp. 133~137, 1998.
7. H. N. Al-Shareef et. al., "Electrodes for Ferroelectric Thin Films", Integrated Ferroelectrics, Vol. 3, pp. 321-332, 1993.
8. Seon-Yong Cha et. al., "Ti Thickness Effects in Pt/Ti Bottom Electrode on Properties of (Ba,Sr)TiO_3 Thin Film", Integrated Ferroelectrics, Vol. 16, pp. 183-190, 1997.
9. Danielle M. Tahan et. al., "Processing and Dielectric Properties of Sol-Gel derived BST Thin Films", Integrated Ferroelectrics, Vol. 15, pp. 99-106, 1997.
10. Jae-Hyun Joo et. al., "Effects of Post-Annealing on the Conduction Properties of $Pt/(Ba,Sr)TiO_3/Pt$ Capacitors for Dynamic Random Access Memory Applications", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 7A, pp. 4382~4385, 1997.
11. Po-Ching Chen et. al., "Effects of Post-Annealing Temperatures and Ambient Atmospheres on the Electrical Properties of Ultrathin (Ba,Sr)TiO_3 Capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, No. 9B, pp. 5112~5117, 1998.
12. Tsuyoshi Horikawa et. al., "Effects of Post-Annealing on Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO_3 Thin Films Prepared by Liquid Source Chemical Vapor Deposition", IEICE Trans., Electron., Vol. E81-C, No. 4, 1998.
13. Takashi Kawakubo et. al., "Ferroelectric Properties of $SrRuO_3/(Ba,Sr)TiO_3/SrRuO_3$ Epitaxial Capacitor" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, No. 9B, pp. 5108~5111, 1998.