

# Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 BST 박막의 전기적 특성

논문  
12-5-8

## Electrical Properties of BST Thin Films with Ar/O<sub>2</sub> ratio

신승창\*, 이문기\*, 정장호\*, 배선기\*\*, 이영희\*

(Seung-Chang Shin\*, Moon-Kee Lee\*, Jang-Ho Chung\*, Seon-Gi Bae\*\*, Young-Hic Lee\*)

### Abstract

In this study, (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>[BST] thin films were fabricated on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by RF sputtering technique. We investigated the effect of deposition conditions(especially Ar/O<sub>2</sub> ratio) on the structural and electrical properties of BST thin film. And the dielectric properties were also investigated for the DRAM application. All BST thin films showed XRD patterns of perovskite polycrystalline structure. BST thin films showed fairly good fatigue characteristics after application of 10<sup>10</sup> switching cycles. For the BST(Ar/O<sub>2</sub>= 80/20) thin film after polarization switching cycles of 10<sup>10</sup>, remanent polarization and coercive field were given as 0.084μC/cm<sup>2</sup> and 1.954kV/cm, respectively. The leakage current density was less than the 1×10<sup>-7</sup>A/cm<sup>2</sup> with applied voltage of 3V. (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin film capacitors having good structural and electrical properties are expected for the application to the dielectric material of DRAM.

**Key Words(중요용어)** : (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>[BST] thin film(BST박막), Ar/O<sub>2</sub> ratio(Ar/O<sub>2</sub>비), Leakage current(누설전류), Fatigue characteristics(피로특성)

### 1. 서 론

최근 정보 통신 산업의 발달에 따라 전자부품의 소형화, 집적화가 급속히 진행되어 가고 있다. 특히, 반도체 분야에서는 DRAM 소자의 집적도가 높아짐에 따라 하나의 기억소자가 차지하는 면적이 급격히 감소하게 되어 정보를 저장하는 캐패시터의 크기도 급격히 감소하게 되었다<sup>1)</sup>.

기억소자의 칩 면적은 정보가 저장되는 셀 영역과 그 셀에 정보를 입·출력시키는 회로영역으로 나누어지며 일반적인 DRAM의 경우 전체 칩 면적에서 셀이 차지하는 비율이 약 50% 정도이므로 셀 크기가 전체 칩 크기에 영향을 미치게 된다. 최근의 패키징 기술을 고려해 볼 때 소프트 에러를 방지하고 안정된 동작을 유지하기 위해서는 최소한 단위 셀당 약 25-

30[fF]의 정전용량을 필요로 한다.

이러한 조건을 만족하는 DRAM용 유전체 박막을 제조하기 위해서는 캐패시터의 면적을 증가시키거나 두께를 감소시켜야 한다<sup>2)</sup>. 또한 캐패시터에 저장된 전하는 시간에 따라 결정립계나 전극과 유전체 접합을 통하여 누설될 수 있기 때문에 유전체 막이 가져야 할 조건으로 큰 정전용량과 더불어 구동전압하에서 낮은 누설전류와 높은 항복전압을 갖는 재충전특성이 요구되고 있다. 이러한 용도로 256kb에서 64Mb까지는 SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(ON) 또는 SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(ONO) 등이 사용되어 왔으나, 현재는 거의 물리적인 한계 두께까지 도달하고 있다<sup>3)</sup>. 기존에 사용되는 ON의 박막화 한계는 산화막 환산 두께(t<sub>ox</sub>)로 약 40Å 정도이고, 이보다 얇은 두께에서는 누설전류의 증가와 항복전압의 급격한 감소에 의해 소자의 신뢰성 문제가 심각해진다. 이러한 한계로 인해 일정한 면적에서 정전용량을 증가시키는 방법으로 고유전율을 재료를 이용하게 되었다.

페로브스카이트 구조의 고유전율 박막 캐패시터로는 PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>[PZT] 등의 강유전성 재료, SrTiO<sub>3</sub> 등의 상유전성 재료 및 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>[BST]와 같이 강유전성과 상유전성의 조절이 가능

\* : 광운대학교 전자재료공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax : 02-915-8084 E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

\*\* : 인천대학교 전기공학과  
1999년 1월 12일 접수, 1999년 4월 8일 심사완료

한 재료 등이 연구되고 있다<sup>5)</sup>. 특히, BST 박막은 기존의 ON이나 ONO구조에 비해 매우 큰 유전상수를 갖기 때문에 소자의 구조를 단순하게 제조할 수 있으며, Sr의 고용량에 따라 DRAM의 동작 온도에서 상유전성을 나타내므로 강유전체의 분극 반전에 따른 열화 및 그에 따른 피로현상을 억제시킬 수 있고 낮은 누설전류로 DRAM의 재충전특성을 개선시킬 수 있는 장점이 있다<sup>6)</sup>.

따라서, 본 논문에서는 이러한 장점이 있는 BST 박막을 RF 스퍼터링법을 이용하여 스퍼터링 고정변수 중 RF power, 증착압력, 열처리 온도 등을 고정시킨 후, Ar과 O<sub>2</sub>의 분압비를 변화시켜 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 증착하고, 상부전극으로 Pt를 사용하여 MFM(Metal-Ferroelectrics-Metal) type 캐패시터를 제작한 후, 박막의 구조적 특성을 관찰하기 위해 X-선 회절실험을 하였으며, 이력곡선, 피로특성 및 누설전류 등의 전기적 특성을 분석하여 DRAM용 캐패시터로의 응용가능성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>가 0.5/0.5 mol 비로 제조된 4-inch bulk형 BST 타겟을 사용하였으며, 진공조 내의 초기 진공도는 2×10<sup>-6</sup>torr가 되도록 하였다. 하부기판으로는 TCE, Aceton, 2-propanol 순으로 각각 2분 동안 초음파 세척기를 이용하여 세척한 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 웨이퍼를 사용하였다. 표 1은 본 실험에서 사용한 스퍼터링 조건을 나타내었으며, 그림 1은 증착된 BST박막의 전기적 특성을 고찰하기 위해 직경 250[μm]인 상부전극(Pt)을 증착한 MFM(Metal-Ferroelectric-Metal) 구조의 단면을 나타낸 것이다.

표 1. BST 박막의 증착 조건.  
Table 1. Deposition conditions of BST thin films.

| Target                  | (Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> [4-inch 타겟] |
|-------------------------|--|
| Substrate               | Pt/SiO <sub>2</sub> /Si  |
| RF power                | 80 [W]   |
| Base pressure           | 2×10 <sup>-6</sup> [torr]  |
| Deposition pressure     | 5 [mTorr]  |
| Ar/O <sub>2</sub> ratio | 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10                                  |
| Deposition temperature  | 450℃   |
| Deposition time         | 1hr.   |

Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 BST 박막의 구조 및 결정학적 특성을 고찰하기 위해 X-선 회절분석을 수행하였다. BST 박막의 온도에 대한 안정성을 확인하기 위하여 온도 컨트롤러(HUNG IL, SD-301)를 이용하여 시편의 온도에 따른 전기적 특성을 측정하였으며, BST 박막의 이력곡선은 Sawyer-Tower 회로를 구성하여 측정하였다. Electrometer(Keithley 617)를 이용하여 인가전압에 따른 BST박막 캐패시터의 이력곡선, 피로특성 및 누설전류 등의 전기적 특성을 고찰하였다.

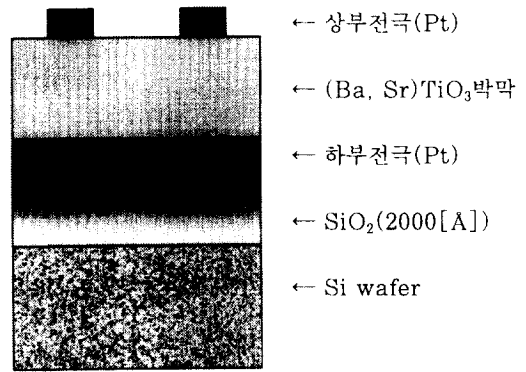


그림 1. BST 박막의 MFM 구조  
Fig. 1. MFM structure of BST thin films.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 RF power 80W, 증착압력 5mTorr, 열처리 온도 650℃, 스퍼터링 시간을 1시간으로 고정시켜 제조한 BST 박막의 Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 X-선 회절분석 결과이다. 각각의 BST 박막에서 페로브스카이트 구조를 나타내는 BST (100), (110), (111), (211) 피크를 관찰할 수 있었으며, Ar/O<sub>2</sub>비가 50/50에서 80/20으로 변함에 따라 BST (110) 피크의 회절강도가 감소하는 반면, BST (100) 피크의 회절강도는 증가하였다.

그림 3에 Ar/O<sub>2</sub> 분압비에 따른 증착율과 증착된 BST 박막의 두께를 나타내었다. Ar 가스의 분압비가 증가함에 따라 BST 박막의 증착율은 증가하였으며, 이는 스퍼터링 가스인 Ar의 양이 증가함에 따라서 스퍼터링 되는 분자의 수도 증가하였기 때문이라 사료되며 증착된 박막의 두께는 80/20의 경우 약 2400Å이었다.

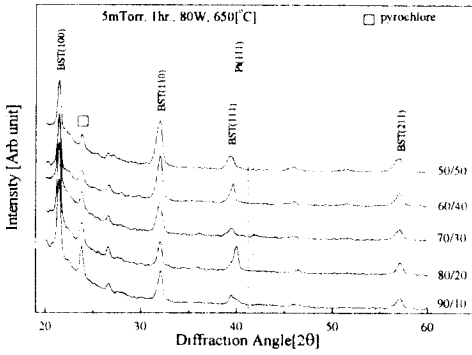


그림 2. Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 BST 박막의 X-선 회절 모양  
 Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BST thin films with Ar/O<sub>2</sub> ratio.

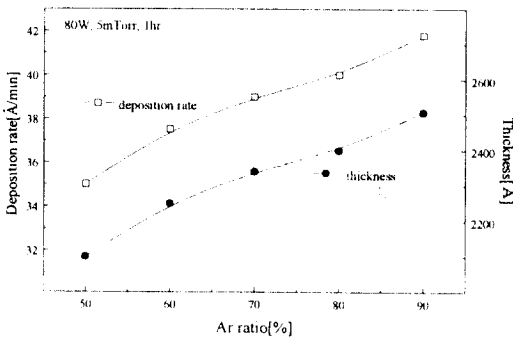


그림 3. Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 BST 박막의 증착율 및 두께  
 Fig. 3. Deposition rate and thickness of BST thin films with Ar/O<sub>2</sub> ratio.

그림 4에 Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 BST 박막의 잔류분극과 항전계의 변화를 나타내었다. Ar/O<sub>2</sub>비가 50/50에서 80/20으로 변화함에 따라 잔류분극 및 항전계의 값은 서서히 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 X-선 회절분석 결과와 같이 Ar 분압비의 증가에 따라 BST (110)면의 회절강도의 감소와 BST (100)면의 회절강도 증가에 따라 잔류분극이 감소한 것으로 사료된다. 그러나, 90/10의 경우 잔류분극과 항전계가 증가하였는데, 이는 산소분

압의 감소에 따라 sputtering yield차에 기인한 박막의 평균임도 감소로 미세구조상의 결합으로 작용할 수 있는 결정립계의 비율이 증가하여 BST 박막의 결정성이 저하됨으로써 박막의 유전특성이 저하된 것으로 사료된다<sup>7)</sup>.

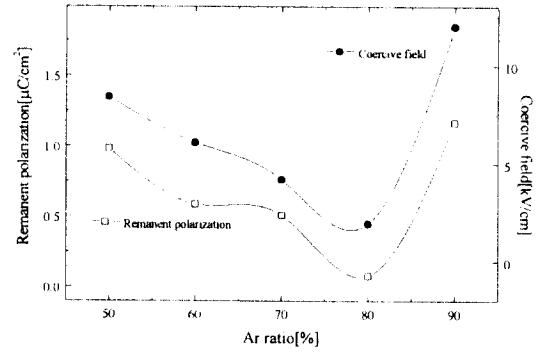


그림 4. Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 BST 박막의 잔류분극 및 항전계  
 Fig. 4. Remanent polarization and coercive field of BST thin films with Ar/O<sub>2</sub> ratio



그림 5. BST 박막의 P-E 이력곡선(80/20)  
 Fig. 5. P-E hysteresis loops of BST thin films(80/20).

그림 5는 Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20인 박막의 P-E히스테리시스 곡선이며, 이때의 잔류분극 및 항전계는 각

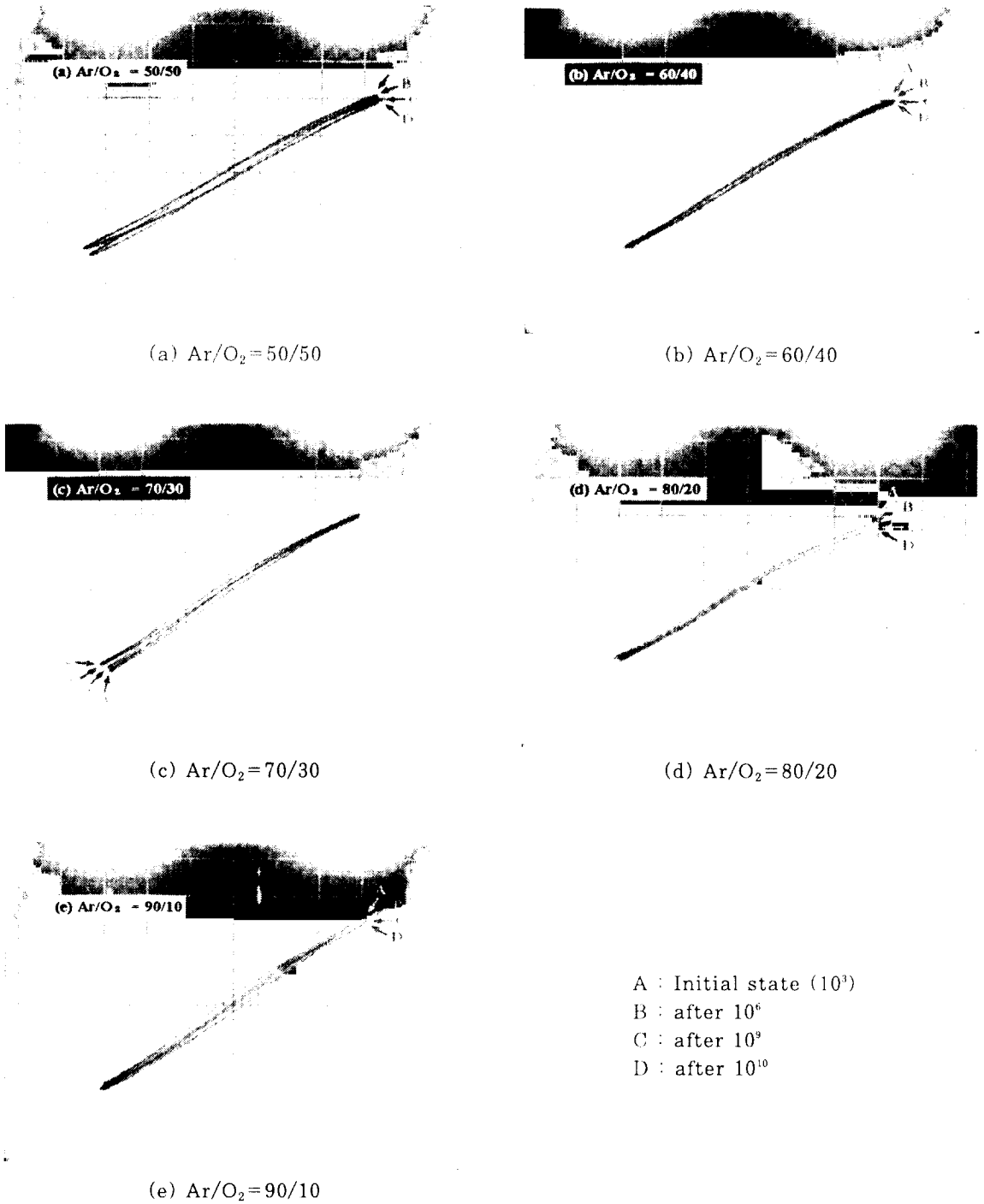


그림 6. BST 박막의 분극반전 횟수에 따른 P-E 이력곡선

Fig. 6. P-E hysteresis loops of BST thin films with polarization switching cycles.

각  $0.077[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ ,  $1.945[\text{kV}/\text{cm}]$ 이었으며, 슬림(silm) 형태의 이력특성을 나타내어 기억소자로의 적용이 가능하다고 사료된다.

BST 박막을 메모리 소자로 이용할 경우 읽기쓰기 과정에서 발생하는 피로현상을 관찰하기 위하여 초기 상태의 P-E 이력곡선을 측정하고  $10^4$  회,  $10^6$  회,  $10^8$  회의 펄스파를 인가한 후, P-E 이력 곡선의 변화를 측정하여 그림 6에 나타내었으며, 이에 따른 잔류분극과 항전계를 계산하여 그 결과를 그림 7과 그림 8에 나타내었다. 일반적으로 피로현상은 박막 내에 존재하는 산소 공공에 의해 공간전하가 형성<sup>10)</sup> 되기나 또는 박막 내의 일부영역이 외부 전기장의 방향을 바꾸어 주었을 때 분극이 반전되지 않는 비반전층(nonswitching layer)에 의해 발생한다고 보고되고 있다<sup>11)</sup>. 분극 반전 횟수의 증가에 따라 BST 박막의 잔류분극과 항전계는 큰 변화를 나타내지 않았다. 시편 중 BST(Ar/O<sub>2</sub>=80/20) 박막의 경우 초기상태의 잔류분극과 항전계는 각각  $0.077[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ ,  $1.945[\text{kV}/\text{cm}]$ 이었으며,  $10^8$  회의 펄스파를 인가한 후의 잔류분극과 항전계는 각각  $0.084[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ ,  $1.954[\text{kV}/\text{cm}]$ 로 비교적 변화가 없는 양호한 특성을 나타내었다.

BST 박막의 인가전압에 따른 누설전류를 측정하여 그림 9에 나타내었다.  $0.5\text{V}$  이하에서는  $10^{-10}\sim 10^{-12}\text{A}/\text{cm}^2$ 의 낮은 누설전류가 관찰되었으며 이는 박막과 Pt 전극사이의 계면에서 Schottky 장벽의 형성에 의한 이온전류의 차단 및 계면층에서의

pinning효과로 사료된다. 특히, 최근 논의되고 있는 이중 Schottky 장벽효과에 기인한 저전계 영역(I), 완만한 전류 상승 영역(II), 급격한 전류 상승 영역(III)으로 구분되는 누설전류의 단계적 양상을 나타내었다<sup>12)</sup>.  $1\text{V}$  이하의 영역은 저전계 영역(I)으로서 BST 유전체의 분극과 유전완화(dielectric relaxation)에 의한 것으로 사료되며, 이 영역에서의 누설전류특성은 온도 의존성을 가지며, 영적으로 여기된 전자 또는 정공의 hopping에 의한 전도영역으로 전류와 전압은 선형적인 것으로 보고되고 있다. II 영역에서는 인가전압이 증가함에 따라 완만하게 전류가 상승하였으며, 이때의 누설전류는 실제 전자가 한쪽 전극에서 BST 박막을 통과하여 반대편 전극으로 이동하여 나타나는 진성 누설전류(real leakage current)로 사료된다. 이러한 진성 누설전류는 전압을 증가시킴에 따라 Poole-Frenkel emission에 의한 박막과 박막 사이의 계면 또는 박막 내의 결상 입계 및 박막과 Pt 하부 전극 사이의 계면 등 유전체 박막 내부에 전자 또는 정공 등의 전도에 기여하는 캐리어를 포획하는 포획준위에 포획된 전자들에 의하여 전도전류가 제한되어 완만하게 증가하는 것으로 보고되고 있다<sup>13)</sup>. 마지막 III 영역에서는 포획 준위를 전자 또는 정공이 완전하게 채움으로써 비직선성을 나타내는 급격한 전류상승영역의 특성을 나타내었다. 이러한 누설전류의 특징에 대한 정확한 분석은 공정변수 및 측정방법에 따라 많은 차이를 나타낸다.

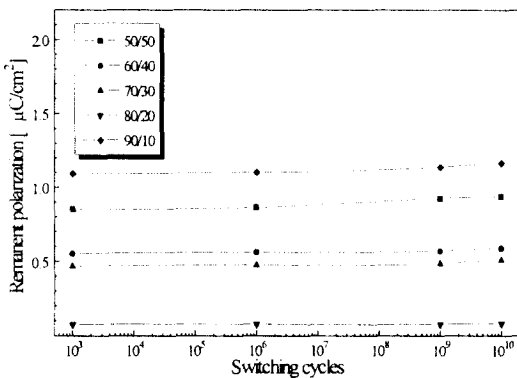


그림 7. BST박막의 분극반전 횟수에 따른 잔류분극

Fig. 7. Remanent polarization of BST thin films with polarization switching cycles.

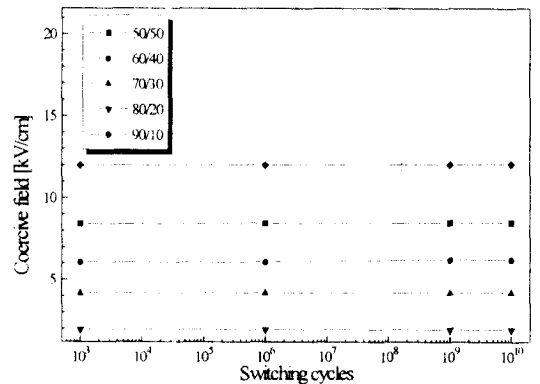


그림 8. BST 박막의 분극 반전 횟수에 따른 항전계

Fig. 8. Coercive field of BST thin films with polarization switching cycles.

본 연구에서 제조한 BST 박막은 누설전류가 인가 전압의 제곱에 비례하는( $I \propto V^2$ ) 공간전하 제한전류 (SCLC) 특성을 나타내었으나 더욱 정확한 분석을 위하여 측정방법의 변화와 누설전류의 기구를 밝히는데 중요한 온도 에 따른 누설전류의 변화에 대한 연구를 진행 중이다.

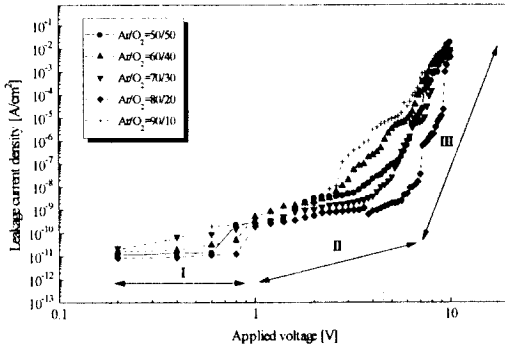


그림 9. 인가전압 및 Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 BST박막의 누설전류 밀도  
Fig. 9. Leakage current density of BST thin films with applied voltage and Ar/O<sub>2</sub> ratio

그림 10은 BST 박막의 시간 의존성 유전과파 (TDDB) 특성을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 약 300초 후에 전류의 안정화 상태가 관찰되었으며, 비저항의 감소에 따른 항복 현상은 관찰되지 않았다. Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20인 BST 박막의 경우 3 [V] 인가시  $4 \times 10^{-9}$  [A/cm<sup>2</sup>]로 안정화되는 가장 낮은 누설전류값을 나타내었다. 이는 현재 적용되고 있는 256Mb이상 1Giga-bit DRAM의 누설전류 기준이 1V 인가시 약  $10^{-8}$  [A/cm<sup>2</sup>] 범위임을<sup>13)</sup> 고려할 때, 이러한 기준을 충족하는 양호한 특성으로 생각된다.

DRAM용 캐패시터로의 응용시 동작온도범위 내에서의 박막의 온도에 대한 안정성을 알아보기 위해 온도 변화에 따른 BST 박막의 누설전류 밀도를 측정하였으며, 이를 그림 11에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 누설전류가 다소 증가하였으나 비교적 변화가 적은 안정한 특성을 나타내었다.

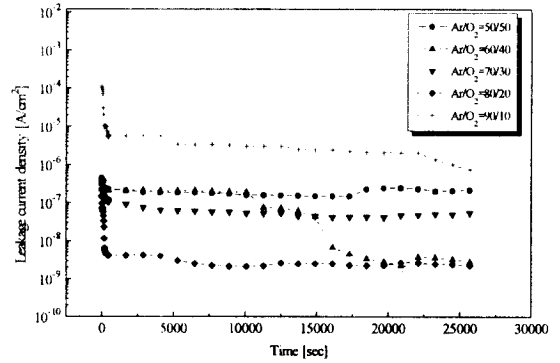


그림 10. BST 박막의 시간 의존성 유전과파 (TDDB) 특성  
Fig. 10. Time-dependent dielectric breakdown characteristics of BST thin films.

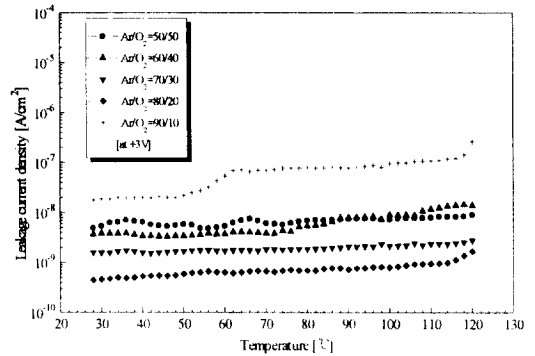


그림 11. 온도 및 Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 BST박막의 누설전류 밀도  
Fig. 11. Leakage current density of BST thin films with temperature and Ar/O<sub>2</sub> ratio.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Ar/O<sub>2</sub>비를 변화시켜 RF 스퍼터링 방법으로 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 박막을 제조한 후, 구조 및 전기적 특성을 측정하여 DRAM 소자로서의 응용가능성에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절분석 결과 BST (100), (110),

(111), (211)면의 회절피크를 관찰할 수 있었으며, Ar의 분압비의 증가에 따라 BST (110)면의 회절강도는 감소하고 BST (100)면의 회절강도가 증가하였다.

2. Ar의 분압비가 증가함에 따라 BST 박막의 증착율이 증가하였으며, Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20에서의 증착율은 약 40[A/min] 이었으며 박막의 두께는 약 2400Å이었다.
3. Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20인 BST 박막의 경우 잔류분극과 항전계는 각각 0.077[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ], 1.945[kV/cm]이었다.
4. BST 박막은 분극 반전횟수의 증가에 따라서 큰 변화가 없는 우수한 피로특성을 나타내었으며, 분극 반전 횟수를 10<sup>10</sup>회 인가한 BST(Ar/O<sub>2</sub>=80/20) 박막 캐패시터의 경우 잔류분극과 항전계는 각각 0.084[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ], 1.954[kV/cm]이었다.
5. BST 박막의 I-V특성은 이중 Schottky 장벽효과에 기인한 저 전계 영역, 완만한 전류 상승 영역, 급격한 전류 상승 영역으로 구분되는 누설전류 특성을 나타내었다.
6. BST 박막의 누설전류는 온도가 증가함에 따라 큰 변화가 없는 안정한 특성을 보였다.

이상의 결론으로부터 RF 스퍼터링법으로 제작한 BST(RF Power 80W, deposition pressure 5mTorr, Ar/O<sub>2</sub>=80/20) 박막은 우수한 피로특성과 낮은 누설전류 및 온도에 안정한 특성을 나타내어 DRAM용 캐패시터 제작에 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

### 감사의 글

본 논문은 1997년도 한국과학재단의 핵심전문연구비에 의하여 연구된 결과이며, 이에 감사드립니다 (971-0911-068-2).

### 참 고 문 헌

1. A. F. Tasch Jr and L. H. Parker, "Memory Cell, and Technology Issues for 64- and 256-Mbit One-Transistor Cell MOS DRAMs", Proceedings of the IEEE, Vol. 77, No. 3, 1989.
2. 박영진, "강유전체 세라믹 박막기술로서의 DRAM 소자 응용", 월간세라믹스, 1996.

3. W. P. Noble et al., "Fundamental Limitations on DRAM Storage Capacitors", IEEE Circuit and Devices Magazine, pp. 45~51, 1985.
4. M. Azuma et al., "Electrical characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrated Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, pp. 109~117, 1992.
5. L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information Writing Mechanism in Thin Film MFIS-Structures, Ferroelectrics", Vol. 143, pp. 239~250, 1993.
6. Yoichi Miyasaka, "High Dielectric (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films for ULSI DRAM Application", Extended Abstracts of 1995 International Conference on Solid State Device and Materials, Osaka, pp. 506~508, 1995.
7. 백수현, 박치선 등, "RuO<sub>4</sub> 하부전극에 증착된 (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> 박막의 특성", Journal of Korean Association of Crystal Growth, Vol. 8(3), pp. 407~410, 1998.
8. I. K. Yoo and S. B. Desu, "Fatigue Parameters of Lead Zirconate Titanate Thin Films", Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 243, pp. 323~328, 1992.
9. J. M. Benedetto, R. A. Moore, and F. B. Mclean, "Fast decay Component of the Remanent Polarization in Thin Film PZT Capacitors", Integrated Ferroelectrics, Vol. 1, pp. 195~204, 1992.
10. C. S. Hwang et al., "Interface potential barrier height and leakage current behavior of Pt/(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt capacitors fabricated by sputtering process", Integrated Ferroelectrics, Vol. 13, pp. 157~160, 1996.
11. 이광배 외, "강유전성 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 박막 Capacitor의 전류-전압 특성의 온도 의존도", 응용물리(The Korean Physical Society), Vol. 9, No. 1, pp. 46~51, 1996.
12. J. F. Scott, "The Physics of Ferroelectric ceramic thin films for memory Applications", Ferroelectric Review, Vol. 1, pp. 42~76, 1998.
13. Tung Sheng Chen et al., "Ir Electroded BST Thin Film Capacitors for 1 Giga bit DRAM Application", IEDM, pp. 679~682, 1996.