

PLD법으로 제작된 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 후열처리에 따른 특성 변화

논문
13-1-5

Effects of Post-Annealing for the (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Prepared by PLD

김성구*, 주학림*, 마석범**, 장낙원***, 박창엽*

(Seong-Goo Kim*, Hak-Lim Joo*, Suk-Bum Mah**, Nak-Won Jang***, Chang-Yub Park*)

Abstract

Structural and electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃ (BST) thin films prepared by pulsed laser deposition were investigated to verify the influences of post-annealing in oxygen ambient. Increase of post-annealing time in oxygen ambient resulted in not only grain growth but also improvement of crystallinity of BST films. Although the post-annealing in oxygen ambient resulted in the increase of surface roughness, it assisted the dielectric constant increase by eliminating oxygen vacancies. The electrical property enhancement including high dielectric constant and low leakage current density was associated with introducing high pressure of oxygen during the post-annealing.

Key Words(중요용어) : BST thin films(BST박막), pulsed laser deposition(PLD법), post-annealing time(후열처리시간), oxygen ambient(산소분위기), dielectric constant(유전상수), leakage current density(누설전류밀도)

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), (Ba,Sr)TiO₃(BST)와 같이 페로브스카이트 구조를 가지는 박막은 강유전성, 유전성, 전기광학효과, 압전성 등의 성질을 갖기 때문에 메모리소자, 캐패시터 및 센서 등의 분야에서 널리 연구되고 있다¹⁾. 이 중에서도 BST는 Ba와 Sr의 비율을 조절함으로써 상온에서 강유전상이나 상유전상으로의 제어가 가능하다. BaTiO₃에 Sr을 치환하면 큐리온도는 낮아지고 큐리온도가 상온이하로 내려감으로써 잔류분극값이 낮아진다. 또한, 높은 유전율과 낮은 누설전류밀도를 갖는 BST박막은 고집적 메모리소자와 MMIC 등의 캐패시터 소자로의 연구가 증가하고 있으며 이 중 CMOS Si IC 칩에 특정

한 강유전체막을 집적시켜 초고집적 DRAM의 정보 저장 캐패시터층으로 응용하는 연구가 가장 활발히 진행되고 있다²⁾. 특히, giga bit급 이상의 ULSI DRAM의 구현에 있어서 기존의 Si를 기반으로 하는 유전체 캐패시터층으로는 초고집적화에 대응한 전하 저장용량의 확보가 한계에 이르러 보다 유전율이 높은 유전체 박막을 적용함이 불가결한 것으로 평가되고 있다. x<0.7인 (Ba_xSr_{1-x})TiO₃는 상온에서 상유전상을 나타내어 에이징(aging)과 피로현상(fatigue)을 거의 갖지 않는 특성으로 인해 고집적 DRAM에 사용되는 가장 유망한 재료로 부각되었다.

BST와 같은 산화물을 박막화하는 방법에는 MOD, CVD, sputtering, sol-gel, Pulsed Laser Deposition(PLD) 등이 있는데, 이 중 PLD 법은 물리적 증착법의 하나로 단파장의 laser pulse로 target 표면을 어블레이션함으로써 기판 위에 박막을 형성시키는 방법으로 화학양론(stoichiometry)이 우수한 다성분계 화합물 박막의 제작이 가능하며 휘발성분을 억제할 수 있는 고압에서도 증착이 가능하고 입자의 높은 운동에너지로 인해 저온증착과 빠른 증착이 가능하다³⁾.

한편, 유전체박막의 전기적인 특성을 향상시키기

* : 연세대학교 전기·컴퓨터공학과
(서울특별시 서대문구 신촌동 134번지, Fax : 02-393-3973 E-mail : sgkim97@bubble.yonsei.ac.kr)

** : 용인송담대학 전기설비과

*** : 삼성전자 반도체연구소 TD팀

1999년 9월 15일 접수, 1999년 11월 25일 심사완료

위해 박막 증착 후 후열처리를 행하는 연구가 최근 연구되고 있으며^{4, 5)}, 특히 산소분위기에서의 후열처리는 산화물의 화학양론(stoichiometry)을 적절히 제어할 수 있다는 보고가 있다⁶⁾. Sputter법과 CVD법의 경우 산소 분위기에서의 후열처리를 통하여 정전용량의 증가와 누설전류의 감소를 얻을 수 있다는 보고가 있다^{4, 5)}. 본 논문에서는 PLD법에 의해 BST박막을 제작하고 후열처리 조건변화에 따른 박막의 구조 및 전기적 특성에 대해 알아보고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 상온에서 상유전성을 나타내면서 우수한 유전특성을 나타내는 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 조성을 타겟으로 선정하여 제작하였다⁷⁾. 제작된 타겟으로 PLD기법에 의해 박막을 제조하였으며 BST 박막을 제조하기 위한 기판으로 Pt(2000Å)/Ti(500Å)/SiO₂(6000Å)/Si(p-type)를 사용하였다. 레이저원은 3rd harmonic generator를 이용한 파장 355 nm의 Nd:YAG laser를 사용하였으며 에너지 밀도 2 J/cm², 주파수 5 Hz로 실험하였다. 우선, 기판과 타겟을 챔버내에 부착시킨 후 10⁻⁵ Torr의 고진공상태를 유지하면서 기판을 증착될 온도로 가열하였다. 기판이 증착온도에 도달하면 증착분위기를 만들기 위해 적당한 압력까지 O₂를 공급한 후 증착을 시작하였다. 균일한 타겟의 어블레이션을 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 선행된 연구에서 최적의 제작 조건인, 증착시 산소압 300 mTorr, 기판온도 750℃에서 증착하였으며⁸⁾ 증착이 끝난 후 1000 mTorr의 O₂ 분위기에서 증착온도를 그대로 유지한 채 10, 20, 30분간 후열처리를 행하였다.

증착된 박막의 구조적 특성 및 격자상수의 변화를 측정하기 위하여 XRD 분석을 하였으며 박막의 표면 미세구조를 관찰하기 위해 SEM분석을 행하였다. 또한, 소성된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 진공 증착기를 사용하여 직경이 250 μm인 Au를 상부전극으로 증착하였다. 최종적으로 metal-ferroelectric-metal (MFM) 구조의 캐패시터를 제작하여 유전특성을 측정하였다. 정전용량과 유전손실은 HP4663A LCR meter를 사용하여 14~98℃ 범위의 온도에서 측정하였으며 측정된 정전용량에서 유전상수를 계산하였다. BST박막에 충전된 충전전하밀

도와 충전시간을 구하기 위해 그림 1의 회로를 구성하여 박막 캐패시터의 충전전류를 측정하였다. 3.3 kΩ의 부하저항은 DRAM unit cell에서 transistor의 직렬저항에 해당된다. 충전전하저장밀도는 충전전류의 면적적분을 통해 계산하였고 충전시간은 최대 충전전류의 90%로 감소할 때까지 걸리는 시간으로 정의하여 계산하였다. 누설전류밀도는 HP4145B parameter analyzer를 사용하여 측정하였다.

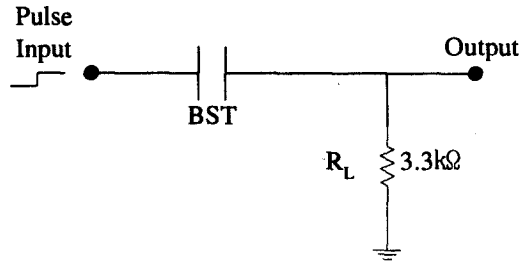


그림 1. 전하저장밀도 및 충전시간 측정회로
Fig. 1. Circuit for measurement of charge storage density and charging time

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

BST박막의 결정화 특성에 관한 XRD분석은 다른 논문에서 나타나 있으며⁹⁾ 그림 2에서는 후열처리시간에 따른 BST 박막의 격자상수를 나타내었다. 격자상수를 계산하기 위한 XRD분석은 박막용 X선 회절 분석기로 20°~60° 사이의 (211)면까지 관찰하여 분석하였다. 이 때 사용된 파장은 CuKα이고, 주사속도는 4 deg/min, 샘플링폭은 0.02 deg이었다. 격자상수는 XRD 분석에서 (100)면, (110)면, (200)면, (211)면의 피크가 나타나는 회절각을 이용하여 계산하였다. 후열처리를 하지 않은 박막의 경우 벌크 격자상수(3.96Å)보다 큰 값을 나타내었으며 후열처리시간이 길어질수록 격자상수는 감소하여 벌크 격자상수와 비슷한 값을 나타내었다. 이러한 결과는 BST박막과 기판사이의 격자 부정합(lattice mismatch)에 의해서 발생하는 응력(strain)이 줄어들었거나 박막의 산소 화학양론(oxygen stoichiometry)이 증가하였기 때문이라고 판단된다⁹⁾.

그림 3는 후열처리시간에 따른 BST 박막의 표면 미세구조를 나타내었다. 후열처리를 하지 않은 경우

는 직경이 ~15 nm인 그래인이 관찰되었으며 후열처리 시간이 길어짐에 따라 그래인도 성장하여 30 분 후열처리한 박막의 경우 ~50 nm의 직경을 가짐을 알 수 있었다. 한편, 후열처리 시간이 증가함에 따라 표면의 거칠기가 조금씩 증가함을 관찰할 수 있었으며 후열처리를 하지 않은 시편에서 보이는 마이크론이하 크기의 미립자들은 레이저 어블레이션 공정에서 일반적으로 관찰되는데 레이저 플룸의 원자들이 산소 분자와의 충돌에 의해 형성된 이온덩어리(ionic cluster)라고 판단된다⁹⁾.

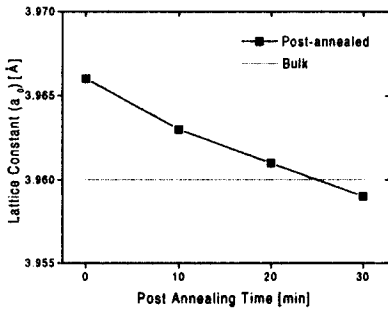


그림 2. 후열처리시간에 따른 격자상수
Fig. 2. Lattice constant according to post-annealing time

그림 3. 후열처리시간에 따른 BST 박막의 미세구조
Fig. 3. Microstructures of BST thin films according to post-annealing time

3.2 유전 특성

그림 4에 후열처리시간과 분위기에 따라서 두께 5000 Å인 BST 박막의 유전상수 및 유전손실의 변화를 나타내었다. 증착 및 후열처리 온도는 모두 750°C이었다. 산소 분위기의 경우, 후열처리시간이 길어짐에 따라 유전상수는 큰 폭으로 증가하였으며 20분이상에서는 유전상수값이 포화됨을 알 수 있었다. 유전손실은 0.015이하의 값으로 거의 변화가 없었다. 박막의 유전상수에 영향을 주는 요인들은 조성비(stoichiometry), 그래인 크기, 산소공공(oxygen vacancy), 전극물질 등 여러 가지가 있다. 본 실험에서는 그림 2와 그림 3의 구조분석에서 살펴본 바와 같이 결정성장과 그래인 크기의 증가에 의해 후열처리시간이 길어짐에 따라 유전상수값이 커짐을 알 수 있다. 또한 산소공공의 효과를 알아보기 위하여 진공(vacuum)에서 후열처리를 행한 결과 후열처리 시간이 길어짐에 따라 유전상수의 증가값이 비교적 작음을 알 수 있었다. 이로부터 후열처리중의 산소 분위기가 유전상수의 값에 큰 영향을 미침을 알 수 있었으며 진공 중에서 후열처리한 경우 증착과 후열처리 동안 발생할 수 있는 산소공공(oxygen vacancies)을 적절히 보상하지 못하여 유전상수 값이 크게 변하지 않은 것으로 판단된다. (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 벌크 세라믹스의 경우 상온에서 박막보다 훨씬 큰 ~3500정도의 유전상수를 나타내었는데 이는 박막의 경우 결정이 미세입자들로 구성되며 이 결정들이 기판의 영향을 받기 때문이라고 생각된다.

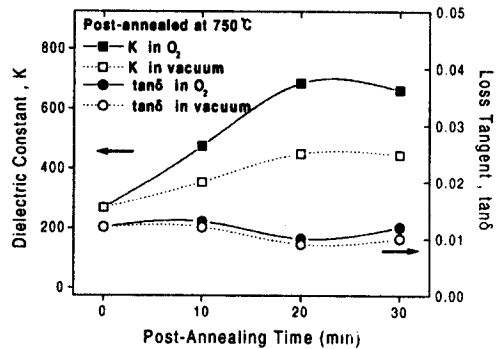


그림 4. 후열처리시간과 분위기에 따른 BST 박막의 유전상수와 손실계수

Fig. 4. Dielectric constant and loss tangent in BST thin film according to post annealing time and atmosphere

그림 5는 BST 박막의 후열처리시간에 따른 유전상수의 온도특성이다. 후열처리시간에 관계없이 14 ℃ 이상의 온도에서 온도가 증가할수록 유전상수는 감소하였다. 후열처리를 하지 않은 박막의 경우 온도변화에 따른 유전상수의 변화가 매우 작았으며 후열처리 시간이 증가함에 따라 20분까지는 유전상수의 변화폭이 크게 증가하다가 30분에서는 포화를 나타내었다. 이상의 결과에서 큐리온도는 상온이하에 위치할 것으로 예측된다.

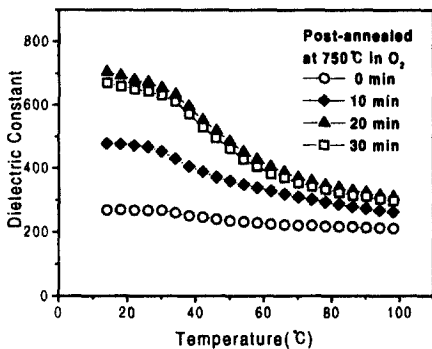


그림 5. 후열처리시간에 따른 BST박막의 유전상수 온도특성
 Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant in BST thin film according to post-annealing time

3.3 충전 특성

그림 6과 그림 7은 인가전압이 5 V일 때 후열처리시간에 따른 BST박막의 충전특성, 충전전하밀도 및 충전시간을 나타내었다. 그림 6의 면적적분을 통해 박막에서의 전하저장밀도를 구하였는데 후열처리시간이 증가함에 따라 전하저장밀도와 충전시간 모두 20분까지 크게 증가하다가 30분에서 포화됨을 알 수 있었다. $Q = C \cdot V$ 인 관계로부터 후열처리에 의해 정전용량(C)이 증가하면 전하저장밀도(Q)도 증가하게 된다. 한편, 캐패시터의 충전시간은 박막의 정전용량에 비례하는데 캐패시터의 충방전시간은 시스템의 속도를 결정하는데 큰 영향을 끼치며 실제 제작된 면적 $A = 125\pi \mu\text{m}^2$ 인 박막캐패시터의 면적을 $1 \mu\text{m}^2$ 으로 환산했을 때의 충전시간을 나타내었다. 후열처리시간이 증가함에 따라 박막 캐패시터의 충전시간이 증가하였으며 모두 0.15 ns 이하의 값을 나타내었다.

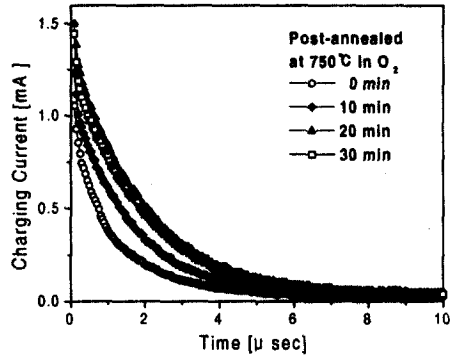


그림 6. 후열처리시간에 따른 BST박막의 충전특성
 Fig. 6. Charging transient characteristics of BST thin film according to post-annealing time

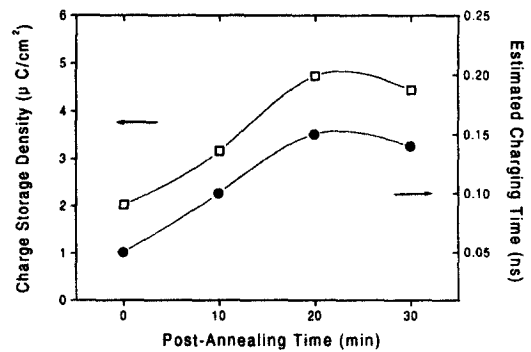


그림 7. 후열처리시간에 따른 BST박막의 충전전하 밀도 및 충전시간
 Fig. 7. Charge storage density and Estimated charging time in BST thin film according to post-annealing time

3.4 누설전류 특성

그림 8은 BST 박막의 후열처리시간에 따른 누설전류밀도를 나타내었다. 인가전압이 2V이하에서는 모두 10^{-7} A/cm^2 이하의 비교적 일정한 값을 나타내었으며 2V이상의 전압에서는 후열처리를 하지 않은 박막과 10분 후열처리를 한 박막의 경우 누설전류밀도가 급격히 증가하였으나 20분 및 30분 후열처리를 한 박막의 경우 완만한 증가를 나타내었다. 이는 앞에서 설명한 것과 같이 후열처리에 의해 산소 공공이 줄어들어서 산소공공에 의한 전도현상이 감소하였기 때문으로 생각된다.

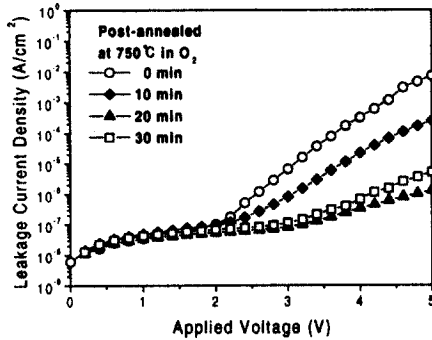


그림 8. 후열처리시간에 따른 BST박막의 누설전류 밀도

Fig. 8. Leakage current density of BST thin film according to post-annealing time

4. 결 론

본 연구에서는 PLD법으로 제작된 BST 박막의 후열처리 특성을 알아보기 위해 후열처리시간과 분위기를 변화시켜 제작하였으며 제작된 BST 박막의 결정화 특성과 유전상수, 유전손실, 이력곡선을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

1. PLD법에 의해 제작된 BST 박막은 후열처리시간이 길어질수록 격자상수는 감소하여 벌크 격자상수와 비슷한 값을 나타내었으며 그레인 성장함을 알 수 있었다.
2. 산소 분위기의 경우, 후열처리 시간이 길어짐에 따라 진공 분위기와 비교하여 유전상수는 큰 폭으로 증가하였다.
3. 온도에 따른 유전상수를 측정한 결과 후열처리시간에 관계없이 (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 박막은 상온에서 상유전상을 나타냄을 알 수 있었다.
4. BST박막 캐패시터의 누설전류밀도 측정한 결과 후열처리 시간이 길어짐에 따라 누설전류밀도는 감소하였는데 후열처리에 의해 산소 공공이 줄어들어 산소공공에 의한 전도현상이 감소하였기 때문이라고 생각된다.

이상의 결과에서 PLD법에 의해 BST 박막을 제작하는 경우 박막의 구조적, 전기적 특성을 향상시키기 위하여 후열처리 시간 및 후열처리 분위기가 매우 중요한 조건임을 알 수 있었으며 기판온도 750℃인 경우 산소분위기에서 20분간 후열처리를 함으로써 최적의 구조적, 전기적 특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 삼성전자의 연구비 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Yuhuan Xu, John D. Mackenzie, "Ferroelectric Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing", Integrated Ferroelectrics, Vol. 1, pp. 17~42, 1992.
2. Noborn Icinose, Takashi Ogiwara, "Preparation and Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films by RF Magnetron Sputtering", Vol. 32, pp. 4115~4117, 1993.
3. Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", Naval Research Industry, 1994.
4. Po-ching Chen, Hiroshi Miki, Yasuhiro Shimamoto, and Yuichi Matsui, "Effects of Post-Annealing Temperatures and Ambient Atmospheres on the Electrical Properties of Ultrathin (Ba,Sr)TiO₃ Capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, No. 9B, pp. 5112~5117, 1998.
5. Tsuyoshi Horikawa, Junji Tanimura, Takaaki Kawahara, Mikio Yamamuka, Masayoshi Tarutani, and Kouichi Ono, "Effects of Post-Annealing on Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Prepared by Liquid Source Chemical Vapor Deposition", IEICE Trans., Electron., Vol. E81-C, No. 4, 1998.
6. L. A. Knauss, J. M. Pond, J. S. Horwitz, and D. B. Chrisey, "The Effect of Annealing on the Structure and Dielectric Properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Ferroelectric Thin Films", Appl. Phys. Lett. Vol. 69, No. 1, pp. 25~27, 1996.
7. 홍상기, 김성구, 마석범, 장낙원, 최형욱, 박창엽, "Laser Ablation용 (Ba,Sr)TiO₃ 타겟의 구조 및 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회, 추계학술, pp. 37~40, 1998.
8. 주학림, 김성구, 장낙원, 마석범, 백동수, 박창엽, "레이저 어블레이션법으로 제작된 (Ba, Sr)TiO₃ 박막의 구조 및 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회, 춘계학술, pp. 122~125, 1999.