

Sol-Gel법으로 제조한 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 구조 및 유전특성에 관한 연구

김경덕[°], 류기원^{**}, 배선기^{***}, 이영희^{*}

* 광운대학교 전자재료공학과, ** 여주전문대학 전자과, *** 시립 인천대학교 전기공학과

A Study on the Structural and Dielectric Properties of the (Ba,Sr)TiO₃ Thin Film by Sol-Gel method

Kim Kyoung-Duk[°], Ryu Ki-Won^{**}, Bae Seon-Gi^{***}, Lee Young-Hie^{*}

^{*} Dept. of Electronic Materials Eng. Kwangwoon Univ

^{**} Dept of Electronic Eng. Yeo Joo Technical College

^{***} Dept. of Electric Eng. Inchon Univ.

Abstract - In this study, Sol-Gel derived Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (BST(70/30)) thin films were investigated. The stock solution of BST were fabricated and spin-coated on the Pt/Ti/SiO₂/Si and ITO/glass substrates. The coated specimen were dried at 300°C and finally annealed at 650 ~ 750°C. To analyse crystallization condition and microstructural morphology for different substrates, XRD, and SEM analysis were processed. In the BST(70/30) composition, dielectric constant and loss characteristics measured at 1kHz were 173, 0.01% for Pt/Ti/SiO₂/Si substrates and 181, 0.019% for ITO/glass substrates, respectively.

1. 서 론

DRAM (Dynamic Random Access Memory) 및 FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) 등의 기억소자의 고집적화가 진행됨에 따라 적은 면적에서 높은 전하축적능력을 갖는 박막 캐패시터의 재료에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.[1] 이러한 재료중에서 (Ba,Sr)TiO₃ 계 유전체 박막은 유전율이 높고 열적 안정성이 뛰어나며 분극반전시 피로현상을 나타내지 않고 절연특성이 우수하여 낮은 누설전류 특성을 갖는 차세대 고집적 DRAM 용 유전체 박막으로 기대되고 있는 재료이다.

유전체 박막을 제조하는 방법에 있어 CVD, Sputtering, Ion-beam deposition 및 Sol-Gel 법 등이 있으며 이중 Sol-Gel 법은 화학적 조성

조절이 용이하고 장치의존성이 적어 저렴한 비용으로 박막을 제조 할 수 있는 방법으로 널리 이용되고 있다.[2]

따라서 본 연구에서는 Sol-Gel 법을 이용하여 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 용액을 제조하였으며 제조한 용액을 Pt/Ti/SiO₂/Si 및 ITO/glass 기판상에 코팅하여 박막을 제작하였다. 제작된 시편의 소결온도 및 기판특성에 따른 XRD 분석을 수행하였고 주사전자현미경 (SEM) 을 이용하여 미세구조적 특성을 관찰하였다.

전기적 특성을 고찰하기 위해 상부전극 (Ag) 을 형성하여 박막캐패시터를 제작한 후, 유전특성을 측정하였다.

2. 본 론

2.1. 실험

BST solution 을 제조하기 위해 출발원료로 Barium acetate [(CH₃CO₂)₂-Ba], Strontium acetate [(CH₃CO₂)₂-Sr] 및 Titanium isopropoxide [Ti(OCH₃CH₂)₄] 를 사용하였으며 용매로 acetic acid [CH₃C-OOH] 와 2-Methoxyethanol (2MOE) [CH₃OCH₂C-H₂OH] 및 acetic anhydride [CH₃CO)₂] 를 이용하여 그림 1의 공정도에 따라 stock/coating 용액을 제조한 후 소결과정을 통해 박막을 제작하였다.

박막을 제작한 다음, 상부전극의 형성을 위해 Ag 를 직경 250 (μm)의 mask를 사용하여 진공 증착을 통해 캐패시터를 제작한 후, 유전특성을 측정하였다.

2.2 측정

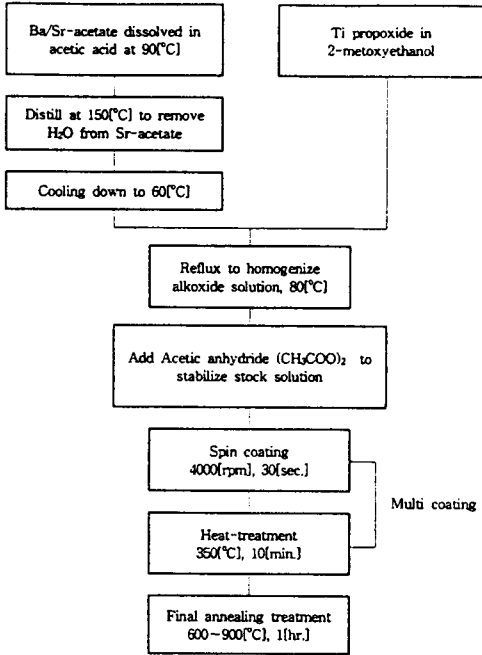


그림 1. BST 박막의 제조과정

BST 박막의 결정화 조건 및 결정상을 고찰하기 위해 X-선 회절분석을 행하였으며 시편의 소결온도 및 기판종류에 따른 결정립의 형성여부와 크기 및 기공의 분포를 파악하기 위해 주사전자현미경 (SEM: JEOL, JSM 6401F)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

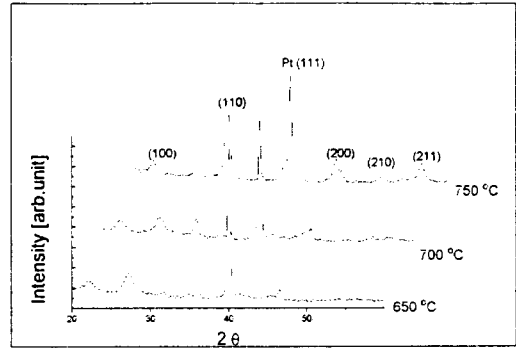
소결온도 및 주파수에 따른 유전상수 및 유전손실은 LCR-meter (ANDO, AG-4311B)를 이용하여 박막의 정전용량을 측정후 IRE 규정[3]에 따라 계산하였다.

2.3. 결과 및 고찰

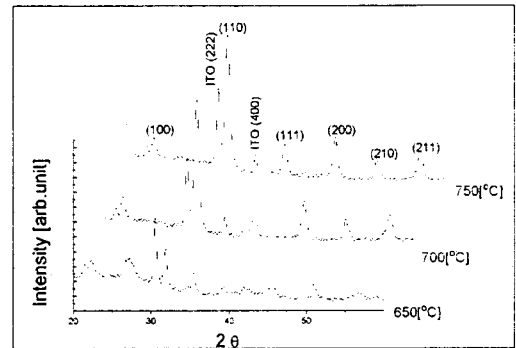
그림 2에 Pt/Ti/SiO₂/Si 와 ITO/glass 기판상에 형성된 BST 박막의 X-선 회절모양을 나타내었다. 650°C 이하로 1시간 열처리한 경우 이물질 피크와 파이로클로르 상을 관찰할수 있었고 700°C의 경우 이차상의 감소가 시작되어 페로브스카이트 상으로 진행되었으며 750°C에서 양호한 페로브스카이트 구조를 형성함을 관찰할 수 있었다.

Pt/Ti/SiO₂/Si 기판상에 형성한 경우보다 ITO/glass 기판상에 형성한 경우에서 이차상이 적고 낮은 온도에서 페로브스카이트 구조의 형성이 비교적 용이함을 관찰할수 있었다.

그림 3의 BST 박막의 단면사진에서 ITO 기판상에 4회 코팅하여 제작한 박막의 두께는 대략 2300 Å 이었고 하부 기판과의 확산현상이 없이 균



(a)



(b)

그림 2. BST 박막의 X-선 회절모양

(a) Pt 기판상에 형성한 경우

(b) ITO 기판상에 형성한 경우

일하고 안정성이 우수하게 박막이 성장하였음을 관찰할수 있었다.

그림 4는 750°C로 열처리한 BST 박막의 SEM 사진을 나타낸 것으로 수십 nm 크기의 결정립을 관찰할 수 있었으며 소결온도가 증가할

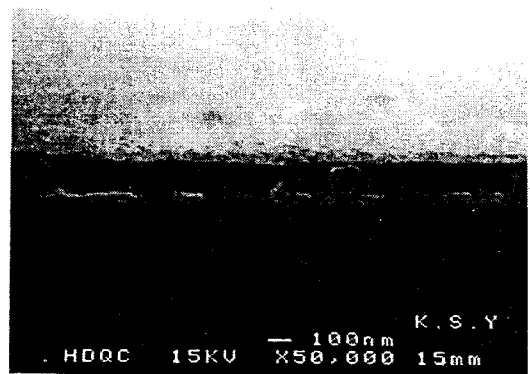
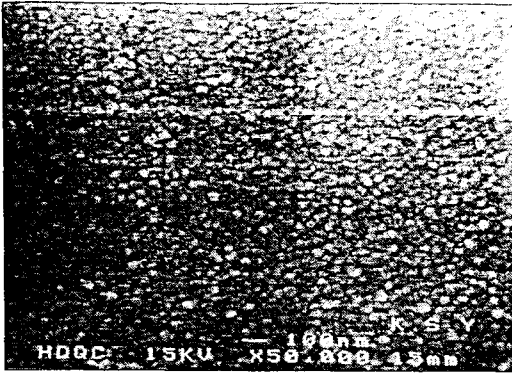


그림 3. BST 박막의 단면도



(a)



(b)

그림 4. BST 박막의 SEM 사진

(a) Pt 기판상에 형성한 경우

(b) ITO 기판상에 형성한 경우

수록 결정립의 크기는 증가하였으나 기공 및 균열이 관찰되었다.

그림 5 와 6 에서 주파수에 따른 BST 박막의 유전상수와 유전손실을 나타내었다. Pt 및 ITO기판

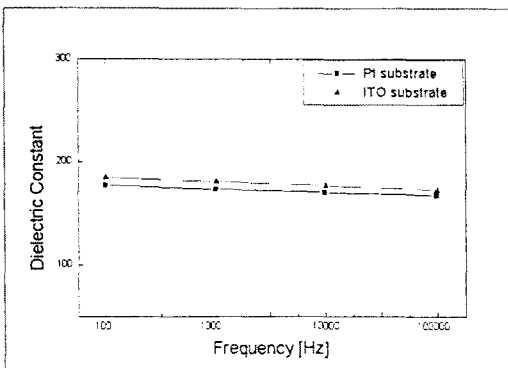


그림 5. 주파수에 따른 BST박막의 유전상수

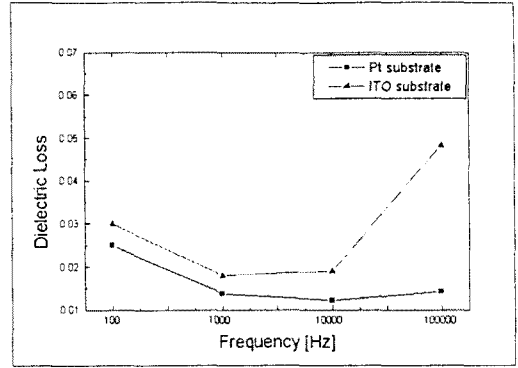


그림 6. 주파수에 따른 BST박막의 유전손실

상에 형성한 박막의 경우 1kHz 에서의 유전상수는 각각 173, 181 이었으며 유전손실은 각각 0.011, 0.019 의 양호한 특성을 나타내었다. ITO 기판의 경우 Pt 기판상에 형성한 경우보다 유전율이 크게 측정되었다. 이는 배향성이 우수하고 결정립의 크기가 큰 점에 기인한 것으로 사료되며 유전손실이 크게 나타나는 이유는 열처리시 최하층기판으로 사용된 glass 의 열팽창 및 그에따른 응력 변화로 인한 박막의 균열 및 기공의 증가등에 기인한 결과로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 박막을 Sol-Gel 법으로 제조하여 각각의 공정조건에 따른 구조 및 유전특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 4000 [rpm] 에서 30 초간 4회 코팅한 박막의 두께는 2300 Å 이었다.
2. Pt 및 ITO 기판을 사용하여 750°C 로 1시간 열처리한 경우 수십 nm 의 크기를 갖는 결정립을 관찰할 수 있었다.
3. 1 kHz에서 측정한 유전상수 및 유전손실은 Pt 기판에서의 경우 각각 173 , 0.011% 이었고 ITO 기판에서의 경우 각각 181 , 0.019 % 의 양호한 특성을 나타내었다.

[참고문헌]

- [1] 황철성, "고유전율 박막재료의 ULSI-DRAM 에서의 응용현황과 전망" 요업재료의 과학과 기술, Vol. 9, No. 6, 1994
- [2] "Handbook of Thin Film Technology", McGraw Hill, 1970
- [3] "IRE Standard and Piezoelectric Crystals ", Proc. IEEE, Vol.46, pp 764 ~ 778, 1958