

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 박막의 온도 변화에 따른 유전 특성

Dielectric Properties with Temperature Variation of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ Thin Films

김덕규^{*} 원광대학교 전자재료공학과

전장배 원광대학교 전자재료공학과

송민중[#] 광주보건전문대학 의공학과

박춘배 원광대학교 전자재료공학과

Deok-Kyu Kim^{*} Dept. of Electronic Material Eng., Wonkwang University

Jang-Bae Jun Dept. of Electronic Material Eng., Wonkwang University

Min-Jong Song[#] Dept. of Medical Eng., Kwangju Health College

Choon-Bae Park Dept. of Electronic Material Eng., Wonkwang University

Abstract

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ (BST) thin films with various Ba/Sr ratios were deposited on Pt(80nm)/SiO₂(100nm)/Si by RF magnetron sputtering. BST thin films which have $x = 0.6, 0.5, 0.4$ were studied dielectric properties with temperature variation. The frequency was used from 100Hz to 1MHz for measuring dielectric constant. The measurement conditions of dielectric constant with Temperature Variation were 1KHz and 20°C. As a result, the dielectric constant of BST thin film was about 425 and loss factor was 0.013. Also, with increasing Temperature, the dielectric constants of BST thin films were gradually decreased.

1. 서 론

최근, DRAM에 있어서 메모리의 용량이 커짐에 따라 Capacitor의 용량을 높이기 위해 PZT,¹⁾ PLZT,²⁾ SrTiO₃,³⁾ BaTiO₃,⁴⁾ (Ba, Sr)TiO₃⁵⁾와 같은 고유전율을 가진 유전 박막들이 이용되고 있다. 이런 유전 물질들은 높은 유전율과 낮은 누설 전류를 필요로 하고 강유전 도메인 스위칭에 의한 피로를 피하기 위해 상유전상을 가져야 한다. 이 물질들 중 (Ba, Sr)TiO₃는 Ba의 높은 유전율과 Sr의 화학적 안전성의 특징을 고려한 물질로 Ba/Sr의 비율 조절함으로써 상온에서 상유전상을 갖게 할 수 있어 DRAM Capacitor 물질로써 가장 각광을 받고 있다.

보통 Bulk의 BST에 있어서 Ba/Sr의 비가 3/1일 경우 최대 유전율을 갖는 반면에 Miyasaka와

Matsubara⁶⁾는 박막에서 Ba/Sr의 비가 1/1에서 최대 유전율을 갖는다고 보고하였으며 Ba/Sr의 조성 변화에 대한 박막의 연구가 현재 활발히 진행 중에 있으며 유전체의 하부전극으로 접촉 저항, 접촉 강도, 2차 열처리 조건 등의 매개 변수 때문에 Pt⁷⁾을 많이 사용하고 있으나, 강유전체의 하부전극에 관한 연구도 또한 활발히 진행되고 있다.

BST 박막이 256 Mbit DRAM에 응용되기 위해서는 $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 보다 작은 누설 전류와 0.5nm 보다 작은 SiO₂의 등가 두께가 요구된다.⁸⁾

본 실험에서는 Ba/Sr의 조성비를 변화하여 최적의 조성을 찾고 온도에 따른 유전율의 변화를 밝혀 강유전체 박막의 DRAM응용 가능성을 검토하고자 한다.

2. 실험 방법

BST 박막은 RF magnetron Sputtering 법에 의해 증착되었다. 그 개략적인 구조도는 Fig. 1과 같으며 증착조건은 Table. 1과 같다. 그리고 본 실험에서 사용한 시편의 조성식은 Table. 2와 같다. Sputtering을 위한 Target는 일반 세라믹 제조 공정순으로 행하여 하였다. 하부전극 Pt는 SiO₂(100nm)가 열적으로 입혀진 Si wafer 위에 DC Sputtering으로 증착하였으며 두께는 약 80nm 정도였다. BST박막은 10시간동안 RF Sputtering 하여 두께가 약 250nm정도였다. 그리고 전기적인 특성을 측정하기 위해 상부전극은 Evaporator로 Ag를 증착하여 MIM 구조 Capacitor를 만들었으며 본 시편의 전극 구조는 Fig. 2와 같다.

온도에 따른 박막 시편의 유전율은 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140[°C]의 온도에서 측정하였다.

박막의 단면과 미세 구조를 위해 SEM(JEOL, JSM-6400, Japan)을 이용하였고, 박막의 결정성을 보기 위해 XRD(D-MAX3, Rigaku, Japan)을 이용하였다. 그리고 박막시편의 유전율은 HP 4194A (Impedance Analyzer)로 측정해 주파수(100Hz ~ 1MHz)에 따른 변화를 보았고 1KHz에서 측정하였다.

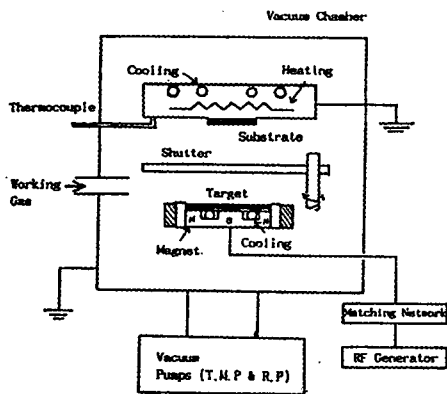


Fig 1. RF magnetron sputter 장치 개략도.

Table 1. BST의 Spurrtering 조건.

초기 진공도	3.4×10^{-3} [Torr]이하
작업 진공도	2.5×10^{-3} [Torr]
target	2 inch
S - T 거리	45 mm
입력 power	210 W
증착시간	10 hr
기판온도	650 °C
Ar/O ₂	8/2

Table 2. 시편의 조성식

시료 번호	조성식
#1	(Ba _{0.6} Sr _{0.4})TiO ₃
#2	(Ba _{0.5} Sr _{0.5})TiO ₃
#3	(Ba _{0.4} Sr _{0.6})TiO ₃

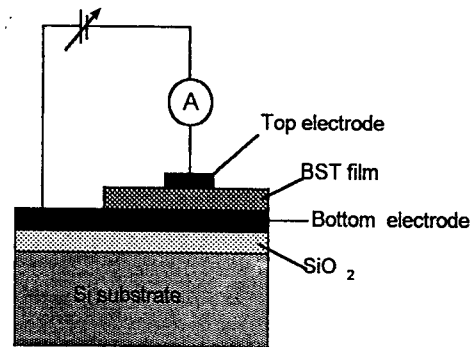


Fig 2. MIM Capacitor 구조.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. BST의 결정성

BST 박막은 XRD로 본 결과 Fig. 3에서와 같이

모든 시편에서 Perovskite 구조로 잘 성장하였으며 브래그(Bragg)법칙을 이용하면 아래 식과 같다.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

여기서, d 는 면간 거리, a, c 는 격자 상수, h, k, l 은 면 지수, θ 는 위상각이다.

Fig. 4는 시편의 면지수에 대한 면간 거리이다. 열처리한 시편의 격자 상수 c/a 는 브래그식으로부터 1.188Å으로 c 축이 큰 격자 상수를 나타내었다.

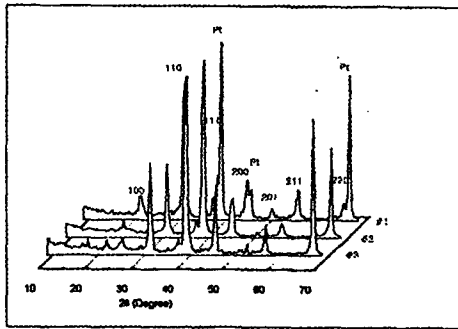


Fig 3. BST의 XRD 회절 패턴.

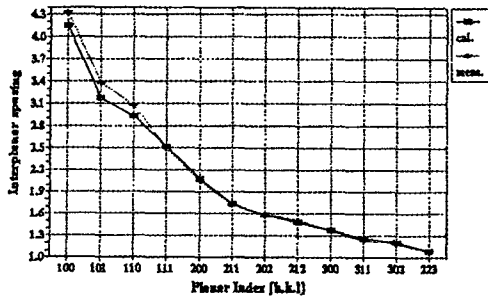
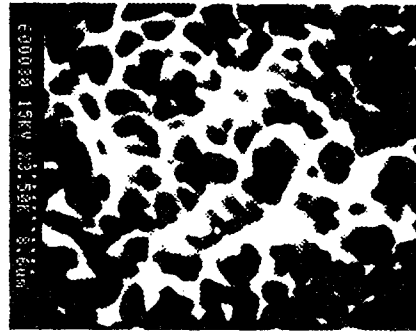


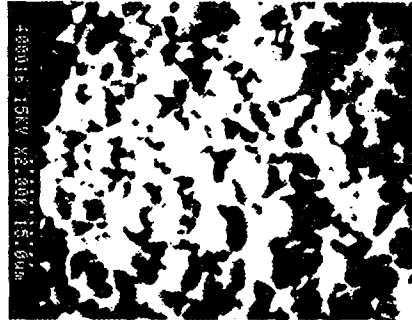
Fig 4. 시편 #1의 면지수에 대한 면간 거리.

3-2. BST의 미세 구조

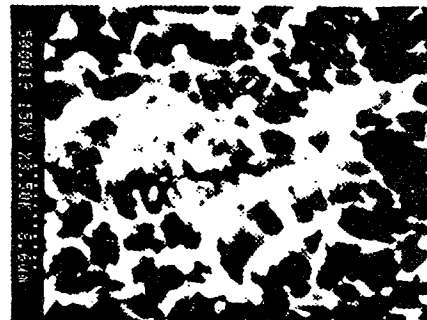
BST 박막 시편의 미세 구조를 SEM으로 관찰한 결과 Fig. 5에서와 같이 원주형 구조를 가지며 고르게 성장함을 볼 수 있다. 이는 원자의 표면 이동도가 증가하여 각 결정 조직이 성장하여 분명한 경계면을 형성하였다고 사료된다.



(a) #1



(b) #2



(c) #3

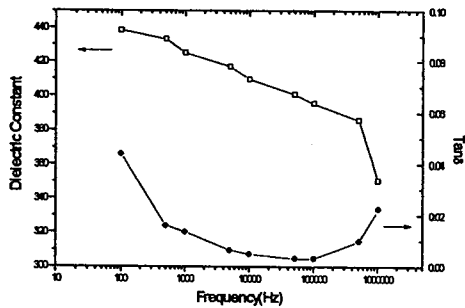
Fig 5. BST의 SEM.

3-3. BST 박막의 주파수에 따른 유전 특성.

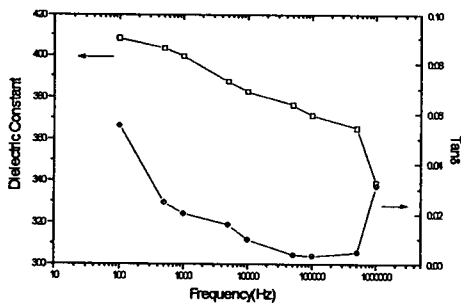
BST 박막의 주파수에 따른 유전 특성은 Fig. 6과 같이 주파수가 올라감에 따라 유전율이 감소함을 나타내었다. 유전 손실은

$$\tan \delta = \frac{R}{wCR^2} = \frac{1}{wCR} \quad (4)$$

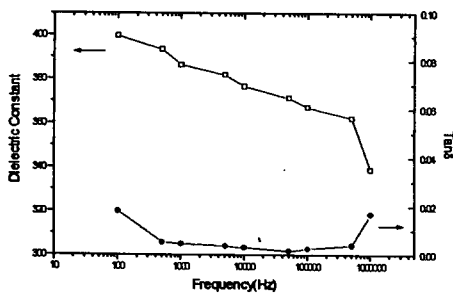
으로 유전 손실의 반공진 주파수와 임피던스의 반공진 주파수가 일치하기 때문이다.



(a) #1



(b) #2



(c) #3

Fig 6. BST의 주파수에 따른 유전 특성.

이 유전 손실은 임피던스가 비선형적으로 감소하는 최대 주파수영역에서 유전 손실이 급격이 커짐을 알 수 있다.

3-4. BST의 온도에 따른 유전율

강유전체는 T_c 이상에서 상유전상이 나타나는데 이때 온도 변화에 대한 유전율의 변화는 Curie - Weiss의 법칙에 따라 변화하게 되는데 그 식은 아래 식 (5)와 같다.

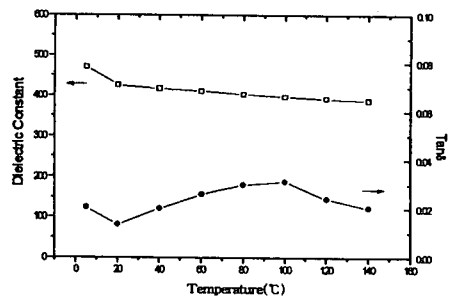
$$\epsilon = \frac{C}{T - \theta} \quad (5)$$

여기서, C = Curie - Weiss상수 (1.2×10^5), T = 절대온도, θ = 상유전 Curie점이다.

2차 상전이의 경우 θ 는 전이온도 또는 Curie점 T_c 와 같은 반면 1차 상전이의 경우 θ 는 Curie 온도 T_c 보다 더 낮다. 강유전체는 2차 상전이를 나타내므로 θ 와 T_c 는 같다.

Ba에 Sr을 첨가할수록 T_c 가 상온으로 감소하게 되는데 이에 의해 온도가 올라감에 따라 식 (5)의 $T - \theta$ 항이 커져 전체적인 ϵ 값은 감소하게 된다. Fig 7.에서 보면 온도가 올라감에 따라 유전율들이 감소함을 볼 수 있다.

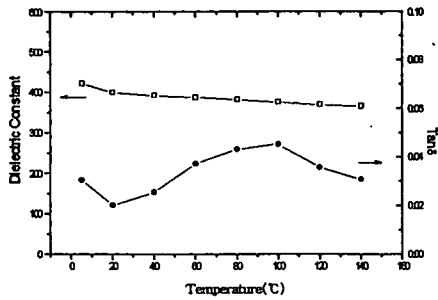
이와 같이 강유전상에서 상유전상으로 변하면서 유전율이 감소하는 이유는 온도가 올라감에 따라 격자진동의 특별한 광학 횡단 모드의 주파수가 0으로 되기 때문이다.



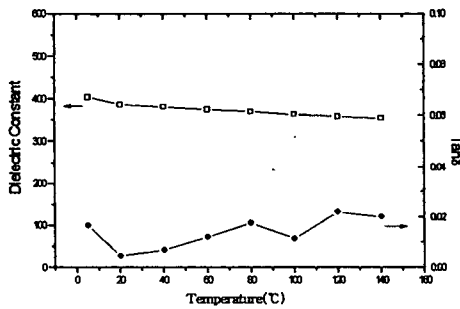
(a) #1

5. 참고 문헌

- 1) K. Kashihara. et al., Ext. Abstr. SSDM, p. 192, 1991.
- 2) T. Sakuma. et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 57, p. 2431, 1990.
- 3) P. Li. et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 58, p. 2639, 1991.
- 4) K. Koyama. et al., Tech. Dig. IEDM, p. 823, 1991
- 5) G. A. Smolenskii. et al., Zh. Tekh. Fiz., Vol 24, p. 1751, 1954.
- 6) Y. Miyasaka. et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, p. 2193, 1991.
- 7) H. N. Al-Shareef. et al., Integrat. Ferroelectr., Vol. 3, p. 321, 1993.
- 8) T. Kuroiwa. et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 5187, 1994.



(b) #2



(c) #3

Fig 7. BST의 온도에 따른 유전율 변화.

4. 결 론

RF/DC magnetron sputter 장치를 이용하여 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 의 조성을 $x = 0.6, 0.5, 0.4$ 로 변화시키면서 박막형 시편을 제조하여 온도변화에 따른 유전특성을 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) BST 박막의 모든 조성비에서 주파수가 변함에 따라 유전 상수의 감소가 일어나다가 공진 주파수영역에서 갑자기 증가함을 볼 수 있었다.

2) 온도에 따른 유전율은 BST박막의 모든 조성비에서 온도가 증가함에 따라 약간의 유전율이 감소하는 현상이 나타났다.

3) BST 박막 시편에서 유전율은 약 425정도를 나타내고 있으며 온도의 변화에 따라 유전율의 차가 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다.