

Sol-Gel법으로 제조한 BST 박막의 구조 및 전기적 특성

김경덕*, 정장호*, 배선기**, 이영희*
 * 광운대학교 전자재료공학과, ** 시립 인천대학교 전기공학과

The Structural and Electrical Properties of the BST Thin Film Prepared by Sol-Gel method.

Kim Kyoung-Duk*, Chung Jang-Ho*, Bae Seon-Gi**, Lee Young-Hie*
 * Dept. of Electronic Materials Eng. Kwangwoon Univ., ** Dept. of Electric Eng. Incheon Univ.

ABSTRACT

In this study, Sol-Gel derived $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ thin films were fabricated and investigated. The stock solution was synthesized and spin-coated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate at 4000[rpm] and then, annealed at 650~750[°C].

Crystallization condition, microstructural properties and interfacial structure were observed by XRD, AFM, SEM and TEM.

It was found that the BST thin films were completely crystallized at 750[°C] and showed nano-sized grains.

The dielectric constant and loss of the BST thin films were 220, 0.01 at 1[kHz] respectively.

Increasing the temperature, the dielectric constant and loss characteristics were not varied widely.

At the applied voltage of 1.5[V], the leakage current density was under the $10^{-6}[\text{A}/\text{cm}^2]$.

1. 서론

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ (BST) 세라믹 유전체 박막은 유전율이 높고, Sr의 조성에 따라 상온에서 상유전상으로 존재할수 있으므로 온도에 따른 유전특성의 변화가 적고, 분극시 피로특성을 나타내지 않으며, 누설전류특성이 양호하여 256M-bit급 이상의 고집적 DRAM용 유전체 박막캐패시터로 활발히 연구되고 있다.[1]

이러한 장점을 가지는 BST 박막을 제조하기 위해 강유전상과 상유전상의 경계에 해당하며 우수한 유전특성을 나타내고 온도에 대한 안정성이 우수한 BST(70/30)의 조성[2]을 선택하여 화학적 조성조절이 용이하고 장치의존성이 적은 Sol-Gel법을 통해 박막을 제조하였으며, 박막의 성장성과 구조적 특성 및 계면특성을 분석하였고, 이에 따른 유전특성 및 누설전류특성을 고찰하였다.

2 본론

2.1. 실험

출발원료로 Ba-acetate $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2-\text{Ba}]$, Sr-acetate $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2-\text{Sr}]$, Ti-isopropoxide $[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4]$ 를 이용하였으며 용매로 acetic acid (CH_3COOH) 와 2-MOE $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$ 및 acetic anhydride 를 사용하여 용액을 제조하였다.[3]

하부기판으로 전기전도도가 우수하고 세라믹 박막과 유사한 격자정수 및 열팽창계수를 갖는 Pt(200nm)를 선택하였고, spin-coating법으로 4000[rpm], 30초간 4회 코팅하여 박막을 형성하였다. 코팅 후 건조와 열처리과정을 거쳐 박막을 완성하였다. 박막의 전기적 특성측정을 위해 상부전극(Ag)를 진공 증착법에 의해 형성하여 최종적으로 박막 캐패시터를 제조하였다.

2.2. 결과 및 고찰

그림 1에 BST 박막의 소결온도에 따른 X-선 회절분석을 나타내었다. 650[°C]에서 소결한 시편의 경우 이차상이 많은 파이로클로르상이 관찰되었으며, 700[°C]에서 결정화가 시작되어 750[°C]에서 이차상이 적고 안정한 페로브스카이트구조를 나타내었다. 본 시편에서 관찰된 (110) 피크의 2θ 값은 31.7°로서 Bulk 치와 일치하였으며, 미반응 물질이 없는 것으로 보아 안정한 BST 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다.

사진 1은 BST 박막의 AFM 표면사진으로, 700[°C]로 열처리한 경우 결정립형성의 초기단계로 생각되는 입자들의 생명이 관찰되었고, 750[°C]의 경우 결정립의 안정한 성장을 확인할 수 있었으며, 표면의 평활도가 양호한 특성을 나타내었다.

사진 2는 750[°C]로 열처리한 BST 박막의 표면 SEM 사진을 나타낸 것으로 결정립의 크기는 대략 수십 nm 였으며 결정립의 크기가 균일하며 입계에서의 기공이 거의 없는 양호한 구조를 나타내었다

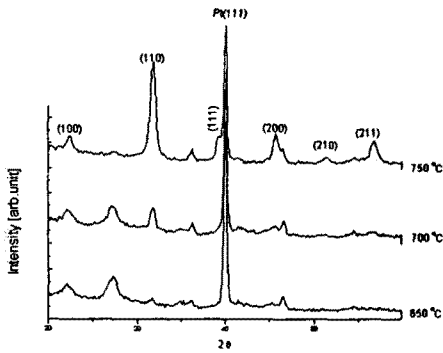


그림 1. BST 박막의 소결온도에 따른 X-선 회절모양

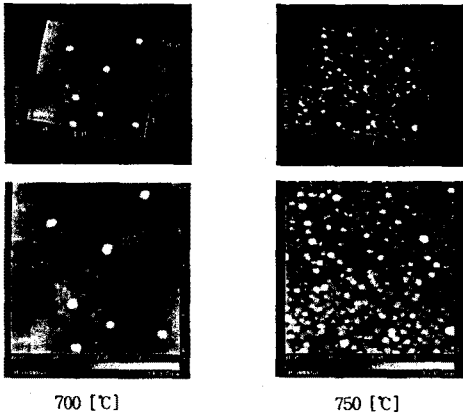


사진 1. 소결온도에 따른 BST 박막의 AFM 사진

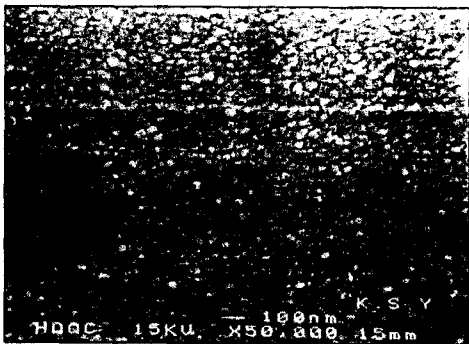
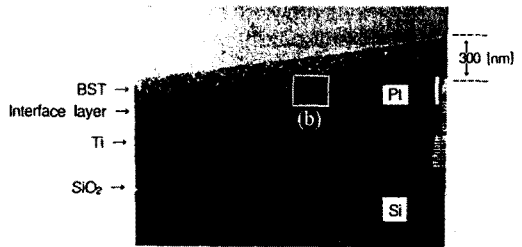


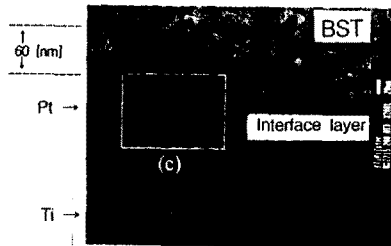
사진 2. BST 박막의 표면 SEM 사진

사진 3은 BST 박막과 Pt 기판간의 계면층을 TEM 분석한 것으로 BST 박막의 두께는 약 300nm이었으며, Pt 기판과의

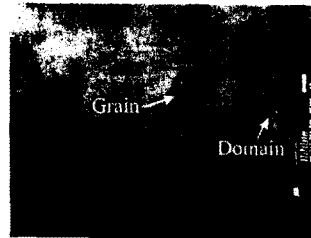
계면에서 약 60nm 정도의 계면층이 관찰되었다. 이는 하부전극인 Pt 와 Sr 등이 반응하여 생성된 것으로 생각된다.[4] 사진 (a)는 기판 및 BST박막의 전체 단면사진을 나타내었고, (b)는 계면층 확대사진이며, 사진 (c)는 계면층을 다시 확대분석한 것으로, 계면층내에서 부분적으로 결정립이 관찰되었으며 분역도 관찰되었다. 따라서 이러한 계면층은 저유전층으로 존재하며 박막내 결함으로 작용하여 유전특성 및 누설전류특성을 저하시키는 요인으로 생각된다.[5]



(a) BST/Pt/Ti/SiO₂/Si 단면



(b) BST/interface layer/Pt 단면



(c) interface layer

사진 3. BST 박막의 TEM 계면분석

그림 2에 주파수에 따른 BST 박막의 유전상수와 유전손실을 나타내었다. 1 KHz 에서 측정된 유전상수와 유전손실은 각각 220, 0.015 이었으며 주파수가 증가함에 따라 유전특성의 변화가 적은 안정한 특성을 나타내었다.

그림 3에 BST 박막의 온도에 따른 유전특성을 나타내었다. 측정온도가 30[°C]에서 100[°C]로 증가함에 따라 유전상수의 완만한 감소를 나타내었으며 유전손실역시 크게 변화하지 않는 안정한 특성을 나타내었고, DRAM 의 동작온도인 60[°C]에

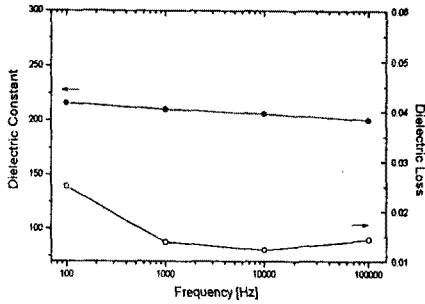


그림 2. 주파수에 따른 BST 박막의 유전상수 및 유전손실

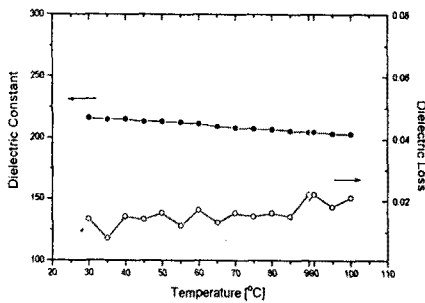


그림 3. 측정온도에 따른 BST 박막의 유전상수 및 유전손실

서 80[°C]까지의 유전상수와 유전손실의 변화량은 각각 8, 0.01 이하의 안정한 특성을 나타내었다.

그림 4는 BST 박막의 누설전류밀도를 나타낸 것으로 0.5[V] 이내의 전계인가시 누설전류는 10^{-12} [A/cm²] 정도의 낮은 범위를 유지하는 양호한 특성을 나타내었으며 이는 BST 와 Pt 간의 Schottky barrier 에 의해 효과적으로 누설전류를 억제한 것으로 생각된다.[6] 또한 인가전압이 증가함에 따라 단계적으로 누설전류가 증가하는 double Schottky 장벽전도의 특성을

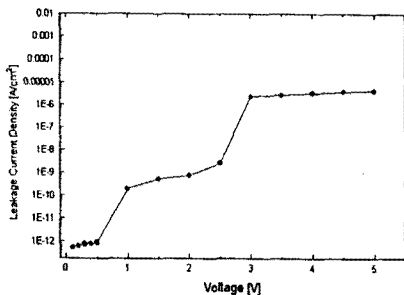


그림 4. BST 박막의 누설전류특성

나타내었다. 본 시험의 경우 인가전압 1.5[V]에서 측정된 누설전류밀도는 10^{-6} [A/cm²] 이하였으며, 현재 적용되는 ULSI 급 DRAM 의 누설전류기준을 충족시키는 우수한 특성을 나타내었다.[7]

3. 결론

1. 4000[rpm]으로 30 초간 4회 코팅하여 제작한 BST 박막의 두께는 약 300nm이었다.
2. 750[°C] 로 1시간 열처리 한 경우 이차상이 없는 안정한 페로브스카이트 구조를 확인할 수 있었으며, 수십 nm 크기의 결정립을 관찰할 수 있었다.
3. TEM 분석을 통해 BST/Pt 간 60nm의 계면층의 존재가 관찰되었으며, 이러한 계면층에서 부분적으로 결정립과 분벽이 관찰되었다.
4. 주파수 및 측정온도가 증가함에 따라 유전상수는 완만하게 감소하였으며 유전손실도 크게 변화하지 않는 우수한 특성이 관찰되었다.
5. 누설전류특성의 경우 인가전압 1.5[V] 에서 10^{-6} [A/cm²] 이하의 양호한 값이 관찰되었다.

참고문헌

- [1]. T. Y. Tseng, Proceedings of 1996 International Electron Devices and Materials, C 2-5, P.89
- [2]. NOBORU ICHINOSE et al., "Preparation and Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films by R.F. Magnetron sputtering." Jpn.J.Appl.Phys., Vol.32 P.4115, 1993
- [3] 김경덕 외, "Sol-Gel 법으로 제조한 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 구조 및 유전특성에 관한연구", 1997년도 대한전기학회 하계학술대회논문집, p.1492
- [4]. "强誘電体 薄膜メモリ." Science Forum, pp.86-92, 1995
- [5]. Su-Hyon Pack et al., "Electrical and Microstructural Degradation with Decreasing Thickness of (Ba,Sr)TiO₃ Thin films Deposited by R.F.Magnetron Sputtering." Jpn.J.Appl.Phys.Vol.(35), p.5758, 1996
- [6]. 강호규, "Giga 시대의 DRAM 소자산업에 있어서의 캐패시터 현안." 제 4회 한국 반도체 학술대회 논문집, pp. 359-363. 1997
- [7]. Takeharu et al, "Dielectric Properties of (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ Thin Film Prepared by RF.Sputtering for Dynamic Random Access Memory Application," Jpn.J.Appl.Phys. Vol.33. p.5190, 1994