

Laser Ablation용 (Ba,Sr)TiO₃ 타겟의 구조 및 유전특성에 관한 연구

홍 상 기*, 김 성 구*, 마 석 범*, 장 낙 원*, 최 형 욱**, 박 창 업*

* 연세대학교 전기공학과, ** 경원대학교 전기전자공학부

A Study on Structural and Dielectric Properties of the (Ba,Sr)TiO₃ Targets for Laser Ablation

Sang-Ki Hong*, Seong-Goo Kim*, Suk-Bum Mah*, Nak-Won Jang*,

Hyung-Wook Choi**, Chang-Yub Park*

* Dept. of Electrical Eng. Yonsei Univ.,

**Dept. of Electrical and Electric Eng. Kyungwon Univ.

Abstract

(Ba,Sr)TiO₃(BST) ceramics were fabricated with different Ba/Sr ratios and the structural and dielectric properties of the BST bulk ceramics were investigated. As the Ba/Sr ratios decreased, dielectric constant decreased. (Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO₃ (BST(70/30)) showed a maximum dielectric value of $\epsilon_r=8.856$, this showed that the decrease of Ba/Sr ratios had made BST thin dielectrics. Targets were fabricated and made into film by PLD process and the thin film by PLD process have good stoichiometry with the targets.

1. 서 론

최근 비휘발성(nonvolatile)메모리 소자와 DRAM 메모리 소자의 capacitor 유전체로의 적용 가능성으로 인해 강유전체 박막에 관한 연구가 급격히 증가하고 있다.[1] 여러 유전체 재료 중 $x < 0.7$ 인 (Ba_xSr_{1-x})TiO₃는 실온에서 상유전상을 이루어 에이징(aging)과 피로현상(fatigue)을 거의 갖지 않는 특성을 가져, Giga급 DRAM용 커패시터 재료로 부각되었다. 또한 BST 조성물은 실온에서 높은 유전상수와 작은 손실계수 및 열적, 화학적 안정성을 갖는다.[2]

이러한 BST의 장점으로 인해 sputtering, Laser Ablation[3][4], MOD[5][6], CVD, Sol-Gel법[7][8] 등과 같은 여러 가지 증착기술이 이용되고 있으며 방법에 따라 장단점이 있기 때문에 응용분야와 목적에 따라 적절한 제조 방법이 선택되어야 한다. 특히 Pulsed Laser Deposition(PLD)법은 과거

YBCO 등의 초전도체 박막제작에 적용되어왔으며 최근들어 강유전체 박막의 제작에도 사용되고 있다. PLD법은 물리적 증착법의 하나로 단파장의 레이저펄스로 타겟표면을 용제(ablation)함에 의해서 기판 위에 막을 형성시키는 방법이다. 이 방법의 장점은 화학양론(stoichiometry)이 우수한 다성분계 화합물 박막을 제작할 수 있으며 배향성을 가지는 다결정 박막을 epitaxy하게 성장시킬 수 있는 장점을 가진다.[9]

따라서, 본 논문은 이러한 PLD법으로 BST박막을 형성하기 위한 최적의 타겟 제조를 목표로 Ba/Sr 조성비의 변화가 타겟의 벌크적인 구조 특성과 유전특성에 미치는 영향을 고찰하여 이에 따라 화학양론적으로 적당한 조성비를 알아보고, 실제로 타겟을 제작하여 PLD법으로 박막을 형성시켜 벌크특성과 비교하였다.

2. 실험

본 실험에서는 산화물 혼합법으로 원료분말을 합성한 후 Ba/Sr 조성비와 소성온도를 변화시켜 시편을 제작하였으며, 제조된 시편의 구조 및 유전 특성을 조사하였다. 또한 적정 조성비와 소성온도로 타겟을 제작하여 PLD법으로 박막을 제작한 후 박막과 타겟의 stoichiometry를 비교하였다.

Ba/Sr의 비율을 40/50, 50/50, 60/40, 70/30 (각각 BST(40/60), BST(50/50), BST(60/40), BST(70/30))으로 변화시켜 평량, 혼합 분쇄를 거쳐 도가니에 넣어 1150℃에서 2시간 동안 하소한 후, PVA 바인더를 첨가하여 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 소성온도를 1300℃에서 1450℃로 변화시켜 소결하였다.

시편의 조성변화에 따른 소결성을 판단하기 위해 밀도를 측정하였으며, BST계 세라믹스의 조성비와 소성온도에 따른 결정구조와 격자상수의 변화는 XRD법을 이용하여 분석하였다. 또한 조성에 따른 미세구조를 관찰하기 위해 표면을 에칭한 후 SEM으로 관찰하였다. 제작된 타겟과 박막 각각의 원소조성비를 조사하기 위해 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석을 하였다.

강유전체가 상유전체로 전이하는 상전이온도를 찾기위해 온도에 따른 유전상수의 변화를 Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하여 10[kHz]에서 정전용량을 측정하여 계산하였다. 또한 RT66A를 이용하여 시편의 P-E 이력곡선을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ba/Sr조성비에 따른 BST타겟의 XRD 분석결과이다. Ba/Sr조성비가 커짐에 따라 주피크의 위치가 미세하게 왼쪽으로 이동함을 알 수 있는데 BST 페로브스카이트 구조에서 A자리의 Sr²⁺이온이 이온반경이 큰 Ba²⁺이온으로 치환되어 격자상수가 증가하였기 때문이다.[10] 표 1은 XRD의 분석결과로서 Ba/Sr비율에 따른 격자상수 및 셀체적의 변화를 나타내었으며 이온반경이 큰 Ba²⁺이온 치환량의 증가로 격자상수, 셀체적이 증가하였다.

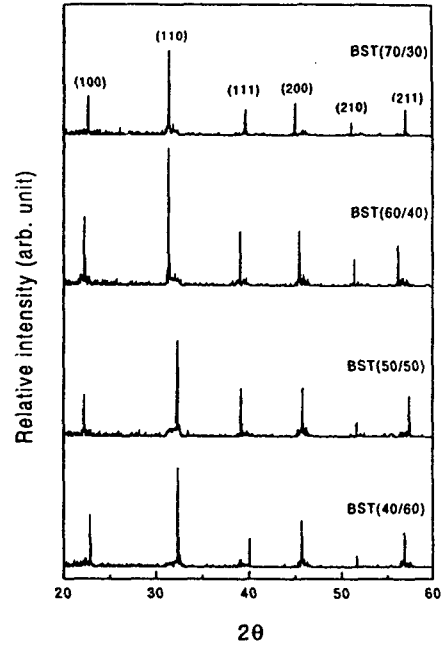


그림 1. BST타겟의 Ba/Sr조성비에 따른 XRD

표 1. BST타겟의 Ba/Sr조성비에 따른 구조분석

Ba/Sr ratios	Lattice Constant[Å]	Cell Volume[Å ³]
40/60	3.9501	61.6366
50/50	3.9582	62.0189
60/40	3.9883	63.4437
70/30	4.0012	64.0554

그림 2에 Ba/Sr조성비와 소결온도에 따른 BST 타겟의 유전상수를 나타내었다. Ba/Sr비율이 증가할수록 유전율은 증가하여 BST(70/30)조성에서 최대값 8,856을 나타내었다. 이는 Ba치환량이 증가함에 따라 c축이 증가하여 이온분극의 원인이 되는 Ti이온의 변위가 커지게 되어 유전율이 증가하는 것으로 생각된다.

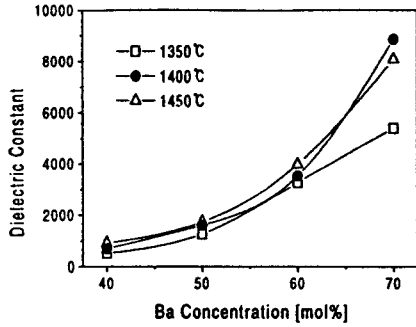


그림 2. BST타겟의 Ba/Sr조성비와 소결온도에 따른 유전상수

그림 3은 유전율의 온도의존성에 대한 측정결과이다. BST(40/60), BST(50/50), BST(60/40), BST(70/30)일 때, 각각 -60°C, -25°C, -5°C, 35°C에서 유전상수가 최대치를 가지므로 이 온도가 상유전상에서 강유전상으로 변하는 큐리온도임을 알 수 있다. 따라서 Ba치환량의 증가로 BST타겟이 상유전상에서 강유전상으로 변하게 됨을 알 수 있다. 특히, BST(60/40)의 경우 DRAM의 동작온도 범위에서 상유전상이면서 매우 높은 유전율을 가져 DRAM용 캐패시터층으로 적용 가능할 것이다.

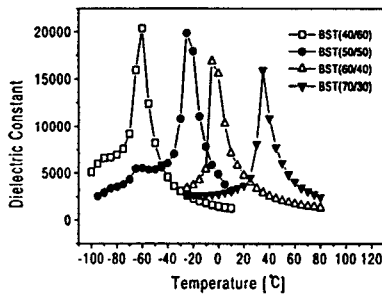


그림 3. BST타겟의 Ba/Sr비율과 온도에 따른 유전율의 변화

그림 4는 Ba/Sr조성비에 따른 이력곡선의 변화를 나타내었다. Ba치환량이 많아질수록 포화분극값(P_s)은 커지면서 더 큰 경사(slope)를 가지는 이력특성이 나타난다. 이는 결정구조의 변화, 즉 입방성이 약해지면서 BST타겟이 상유전상에서 강유전상으로 변해가는 것을 보여준다. Ba치환량이 증가할

수록 이력곡선 상의 포화분극값이 증가하는데 이는 유전율의 증가에 따른 정전용량의 증가에 기인한다

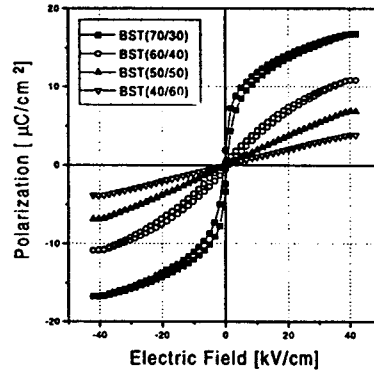


그림 4. BST타겟의 Ba/Sr비율에 따른 이력곡선

BST 타겟의 구조 및 유전특성의 측정결과에서 PLD용 BST타겟을 선정시, Giga급 DRAM용 캐패시터로 응용되기 위해서는 전하저장밀도가 커야하므로 고유전율을 갖는 유전체가 필수적이다. 실험의 조성 중에서는 BST(70/30)의 유전율이 가장 크지만 BST(70/30)은 DRAM 동작온도 영역 일부구간에서 강유전상을 나타내므로 에이징 및 피로특성 등 DRAM용 캐패시터 층으로의 응용은 힘들다. 따라서 PLD용 타겟으로 BST(60/40)을 선정하여 PLD법으로 박막을 제조하였다.

표 2는 타겟과 PLD법으로 제작된 박막의 EDS 분석 결과이다. BST 타겟과 박막 모두 시작조성비(Atomic%)와 비슷한 값을 나타내었다.

표2. BST타겟과 박막의 EDS 분석결과(Atomic%)

	시작조성비	BST 타겟	BST 박막
Ba	30	29.43	29.44
Sr	20	21.25	19.10
Ti	50	49.31	51.46

4. 결 론

본 연구에서는 Ba/Sr 조성비에 따른 BST 타겟의 벌크특성을 알아보기 위해 BST 타겟을 산화물혼합법으로 제작하여 구조 및 유전특성을 측정하였으며, 제작된 타겟을 Laser Ablation법으로 박막을 제작하여 타겟과의 조성비가 거의 일치함을 확인하였다. 실험 및 분석을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Ba/Sr 조성비가 증가함에 따라 BST 타겟의 유전율은 증가하였으며 BST(70/30)에서 최대값 8,856을 나타내었다.
2. 이력곡선과 온도에 따른 유전율을 측정된 결과 BST(40/60), BST(50/50), BST(60/40)은 상온에서 상유전상을 나타냈으며 BST(70/30)은 상온에서 강유전상과 상유전상의 중간영역임을 알 수 있었다.
3. 타겟과 Laser Ablation법으로 제작된 박막의 조성비가 거의 일치함을 확인하였다.
4. BST(60/40)세라믹스는 유전율이 높으며 DRAM 동작영역에서 상유전상을 나타내어 에이징과 피로 특성 등이 없으므로 Giga급 DRAM용 캐패시터 제작을 위한 PLD용 타겟으로 적합함을 확인하였다.

5. 참고 문헌

- [1] Taylor, *Ferroelectrics*, Vol.18, p.17, 197
- [2] T. Eimori et al., *IEDM*, 93, pp.631, 1993
- [3] Soon-Gil Yoon et al., "Preparation of Thin Film ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}$)TiO₃ by the Laser Ablation Technique and Electrical Properties", *J. Appl. Phys.* 76(5), 1994
- [4] S. Sengupta et al., "The Effect of Ceramic Target Processing on Pulsed Laser Deposited Thin Films of Barium Strontium Titanium Oxide", *Integrated Ferroelectrics*, Vol.18, pp.425-435, 1997
- [5] P. Jana and R. K. Pandey, "Thin Film Deposition of Barium Strontium Titanate by Metal Organic Decomposition Technique", *Integrated Ferroelectrics*, Vol.17, pp.153-163, 1997
- [6] D. A. Neumayer et al., "Chemical Solution Deposition of BaSrTiO₃ Films", *Integrated Ferroelectrics*, Vol.18, pp.297-309, 1997
- [7] D. M. Tahan et al., "Processing and

Dielectric Properties of Sol-Gel Derived BST Thin Films", *Integrated Ferroelectrics*, Vol.15, pp.99-106, 1997

[8] Soo-Ik Jang et al., "Phase-formation Kinetics of Xerogel and Electrical Properties of Sol-Gel Derived Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Thin Films", *J. Mater. Res.*, Vol.12, No.5, pp.1327-1334, 1997

[9] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, "P Laser Deposition of Thin Films", John Wil Sons, INC.

[10] R. H. Dungan, D. F. Kane, and L. R. Bickford, "Lattice Constants and Dielectric Properties of Barium Titanate-Barium Stannate-Strontium Titanate Bodies", *J. Am. Ceram. Soc.*, 35(12) pp.318-321 (1952)