

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

홍 상 기*, 김 성 구*, 마 석 범**, 장 낙 원***, 백 동 수****, 박 창 업*
*연세대학교 전기공학과, **용인송담대학 전기설비과, ***삼성전자 반도체연구소
****한국과학기술연구원 박막기술연구센터

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

Sang-Ki Hong⁰*, Seong-Goo Kim*, Suk-Bum Mah**, Nak-Won Jang***
Dong-Soo Paik****, Chang-Yub Park*

Abstract

(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃(BST) thin films were fabricated at different RTA temperatures and thicknesses by Sol-Gel method. Solution consisting of acetate powders and titanium isopropoxide in a mixture of acetic acid and ethylene glycol were spin coated onto Pt/Ti/SiO₂/Si substrates. The films were annealed in the temperature range of 650~800°C for 3 minutes by rapid thermal annealing. These BST thin films were fully crystallized at 750°C and showed a maximum dielectric constant value of $\epsilon_r \sim 468$ and dielectric loss was ~ 0.025 at a thickness of approximately 4000 Å.

Key words(중요용어) : BST, Sol-Gel method, rapid thermal annealing(RTA), thickness

1. 서 론

최근 DRAM 메모리 소자에 기존의 SiO₂/Si₃N₄ 유전체를 대신할 강유전체 박막의 캐패시터 유전체의 연구가 증가하고 있다.[1] 이러한 박막 캐패시터로는 BaTiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ 등의 강유전성 재료, SrTiO₃ 등의 상유전성 재료 및 (Ba_x,Sr_{1-x})TiO₃(BST)와 같이 조성에 따라 강유전성과 상유전성을 조절할 수 있는 재료 등이 연구되고 있다.

특히, BST는 조성의 변화에 의해 DRAM 동작영역에서 상유전상을 이루어 에이징(aging)과 피로현상(fatigue)을 거의 갖지 않는 특성으로 인해 고집적 DRAM에 사용되는 가장 유망한 재료로 부각되었다.[2] 또한 BST 세라믹스는 실온에서 높은 유전

상수와 작은 손실계수를 갖는다.

BST를 박막화하는 방법에는 MOD[3], PLD[4], MOCVD[5], sputtering[2], Sol-Gel법[6] 등이 있으며 방법에 따라 장단점이 있기 때문에 응용분야와 목적에 따라 적절한 제조방법이 선택되어야 한다. 이 중에서 Sol-Gel법은 막의 균질성, 화학양론의 우수성, 대면적 증착 가능, 간단한 공정, 저비용 등의 장점이 있다.[7]

본 연구에서는 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 박막을 Sol-Gel법으로 제작하여 RTA 온도와 두께에 따른 XRD, 유전특성, 이력특성을 고찰하였다.

2. 실험

Solution 제조방법은 출발물질과 용매에 따라 여러 가지 방법이 있다. 본 연구에서는 출발물질로 Ba acetate, Sr acetate, Ti isopropoxide를 선택하였고 용매는 초산을 사용하였다.

먼저 Ba acetate, Sr acetate를 초산을 용매로 100°C에서 1시간동안 용해했으며 Ti isopropoxide과 n-propanol을 혼합하여 대기 중의 수분과 금속 alkoxide가 서로 반응하여 응고되는 것을 방지하였다. 이것을 Ba, Sr 아세테이트 용액과 혼합하여 60°C에서 30분간 교반하였다. 그 후에 증류수를 첨가하여 수화시켰으며 안정도를 높이고 결정화 온도를 낮추기 위해 에틸렌글리콜을 첨가하였다. 에틸렌글리콜과 초산의 비는 1:3으로 하였다.[6] 제조된 stock 용액은 밀폐된 시약병에서 24시간 에이징 후 사용하였다.

BST 박막을 제작하기 위해 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판을 사용하였다. 기판을 1cm×1cm로 자른 후 세척하여 사용하였다. 먼저 아세톤에서 초음파 세척기로 1분간 세척한 후 isopropyl 알콜에 담가 기판 표면의 잔여 유기물질과 아세톤을 닦아내었으며 질소건(nitrogen gun)과 hot plate에서 건조시켰다. 그 후 BST stock 용액을 0.45μm의 syringe filter가 부착된 주사기를 통해 기판에 용액을 분사해 4000rpm 또는 7000rpm의 속도로 30초간 회전시켜 BST 박막을 형성시킨 후 260°C의 hot plate에서 건조시켜 유기물을 증발시켰다. 코팅과 건조를 반복하여 원하는 두께의 박막을 형성하였다.

박막의 소성 방법은 급속 열처리(rapid thermal annealing, RTA)법을 사용하였는데 열처리 온도를 변화시켜가며 3분간 열처리하였으며 코팅회수를 조절하여 2300Å에서 5000Å까지 박막의 두께를 변화시켰다.

증착된 박막의 구조적 특성을 측정하기 위하여 XRD 분석을 통하여 제작조건에 따른 BST박막의 결정화 특성을 알아보았다. 또한, 박막의 유전 특성 평가를 위해 진공 증착기를 사용하여 BST 박막 위에 직경 250μm의 Au를 상부전극을 증착하였다. 최종적으로 Metal-Ferroelectric-Metal 구조의 캐패시터를 제작하여 유전특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BST 박막의 RTA 온도에 따른 XRD 분석결과이다. 측정은 기판의 영향을 최대한 배제하기 위하여 Glancing angle XRD법으로 입사각(α)을 2°로 하여 측정하였다. 650°C에서 소결된 박막은 낮은 소결온도로 인하여 결정화가 충분히 이루어지지 않아 전체적으로 페로브스카이트 피크가 약하게 검출되었으며 온도가 증가할수록 결정성장이 이루어져 BST 피크의 세기가 커져서 700°C 이상의 온도에서 페로브스카이트상이 완전히 형성되는 것으로 나타났다. 800°C에서는 이상 피크가 검출되었는데 이는 온도상승에 따른 기판 Pt와 Ti의 확산에 의한 것으로 여겨진다.[8]

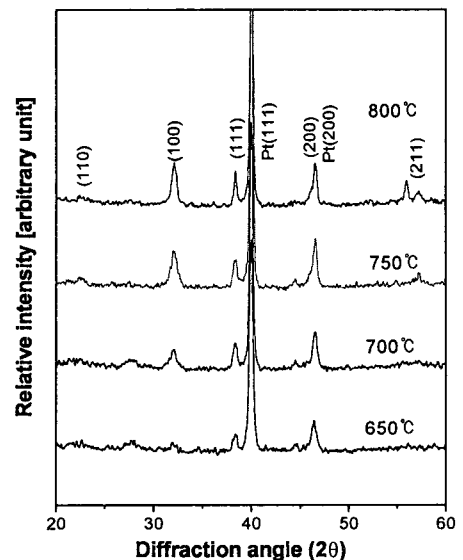


그림 1. RTA 온도에 따른 XRD 분석결과

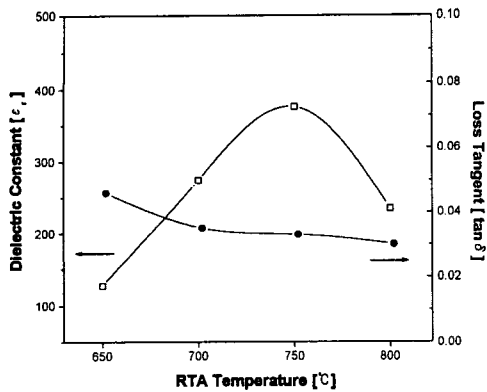


그림 2. RTA 온도에 따른 BST 박막의 유전특성

그림 2에 RTA 온도에 따라서 두께 3000Å인 BST 박막의 유전율 및 유전손실의 변화를 나타내었다. 유전율은 RTA 온도가 높아질수록 증가하다가 750°C에서 최대값을 보인 후 800°C에서 다시 감소하였으며 유전손실은 700°C 이상의 온도영역에서 0.04이하의 값을 나타냈다. 이는 XRD분석에서 살펴본 바와 같이 온도가 증가할수록 결정화가 진행되어 750°C의 온도에서 페로브스카이트상이 완전히 형성되었기 때문이며 800°C에서 증착된 박막의 경우는 높은 열처리온도에서 낮은 유전율을 가지는 기판의 Ti가 위로 확산하여 존재하기 때문에 캐패시터의 정전용량이 낮아져 오히려 박막의 유전율값이 감소한 것으로 생각된다.[9] 유전율 및 유전손실의 상대적인 비를 고려할 때 적절한 RTA 온도는 750°C로 판단되며, 이 온도에서 ~377의 유전율과 ~0.03의 유전손실을 나타내었다.

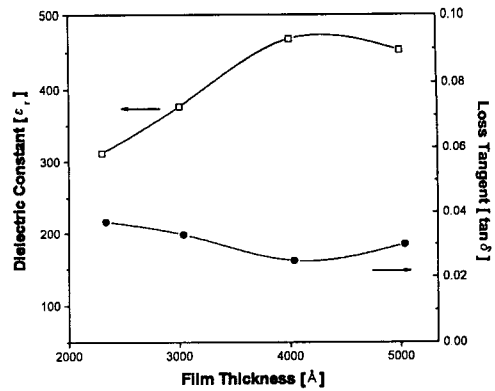


그림 3. 두께에 따른 BST 박막의 유전특성

그림 3에 750°C에서 3분간 RTA한 BST박막의 두께에 따른 유전율 및 유전손실의 변화를 나타내었다. 본 실험에서 측정된 유전상수값을 살펴보면 2300Å일 때 ~312에서 두께가 증가할수록 증가하여 4000Å일 때 최대치 ~468을 갖는다. 하지만 5000Å일 때는 ~453으로 다소 감소하였는데 이는 코팅회수가 많아져 각 층간의 계면 영향에 의한 것으로 판단된다. 유전손실도 4000Å까지 감소하다가 5000Å일 때 증가하는 경향을 보였다.

그림 4는 RTA 온도에 따라서 두께 3000Å인 BST 박막의 이력곡선을 나타내었다. 650~800 °C 범위의 열처리 온도에서 모두 전형적인 상유전상을 나타내었다. 650°C에서는 낮은 결정화 온도로 분극치가 작으며 온도가 증가할수록 분극치는 커지지만 800°C에서는 기울기가 다시 작아졌다. 이는 유전율 변화에 따른 정전용량의 증감에 기인한다.

BST 박막 두께에 따른 이력곡선을 그림 5에 나타내었다. 일반적으로 박막 두께가 클수록 분극치는 커지지만 그림 3에서 보는 바와 같이 5000Å인 경우는 코팅의 회수가 많아져 각 층간의 영향으로 유전율이 4000Å일 때보다 작았으며 이로 인해 이력곡선 역시 분극치가 작음을 알 수 있다.

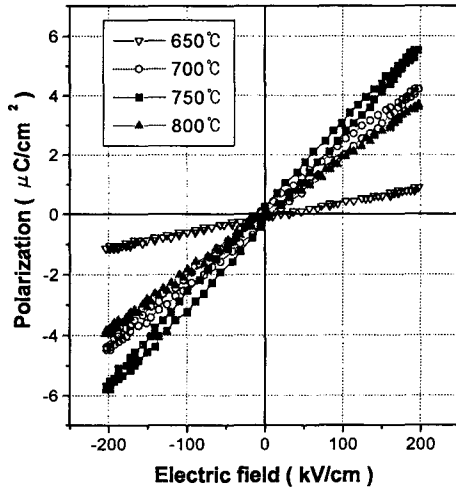


그림 4. RTA 온도에 따른 BST 박막의 이력곡선

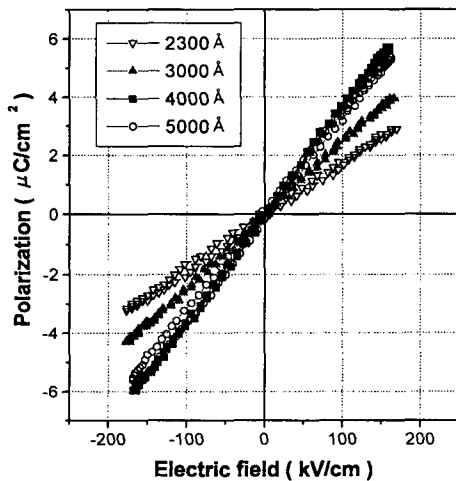


그림 5. 두께에 따른 BST 박막의 이력곡선

4. 결 론

본 연구에서는 BST 박막의 특성을 알아보기 위해 Sol-Gel법으로 RTA 온도와 두께를 변화시켜 제작

하였다. BST 박막의 결정화 특성과 유전상수, 유전손실, 이력곡선을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

1. Sol-Gel법에 의해 제작된 BST 박막은 700°C 이상의 온도에서 3분간 RTA로 열처리했을 때 페로브스카이트상을 이루어 결정화되었다.
2. 제작된 BST 박막은 RTA 온도가 증가함에 따라 유전율은 증가하여 750°C일 때 최대값을 가졌다.
3. 제작된 BST 박막은 두께가 4000 Å일 때 유전율은 최대값 ~468, 유전손실은 최소값 ~0.025을 나타내었다.
4. RTA 온도 650~800°C, 막 두께 2300~5000 Å의 전범위에서 BST 박막은 전형적인 상유전상을 나타내었다.

5. 참고문헌

- [1] X. Chen et. al., Integrated Ferroelectrics, Vol. 7, pp.291-306, 1995.
- [2] T. Horikawa et. al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, pp.4126-4130, 1993.
- [3] P. Jana and R. K. Pandey, Integrated Ferroelectrics, Vol. 17, pp.153-163, 1997.
- [4] Q. X. Jia et. al., Integrated Ferroelectrics, Vol.10, pp.73-79, 1995.
- [5] P. Kirilin et. al., Integrated Ferroelectrics, Vol.7, pp.307-318, 1995.
- [6] D. M. Tahan et. al., J. Am. Ceram. Soc., 79[6] pp1593-1598, 1996.
- [7] Guanghua Yi and M. Sayer, Ceramic Bulletin, Vol. 70, No. 7, pp.1173-1179, 1991.
- [8] 박정흠 외 4인, 한국전기전자재료학회, Vol.11, No.2, pp.133~137, 1998.
- [9] H. N. Al-Shareef et al., Integrated Ferroelectrics, Vol.3, pp.321-332, 1993.