

## 레이저 어블레이션법으로 제작된 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>박막의 구조 및 유전특성에 관한 연구

주 학 림\*, 김 성 구\*, 장 낙 원\*, 마 석 범\*\*, 백 등 수\*\*\*, 박 창 업\*

\* 연세대학교 전기공학과, \*\*웅인송담대학 전기설비과, \*\*\*한국과학기술연구원 박막기술연구센터

### A Study on Structural and Dielectric Properties of the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Laser Ablation

Hak-Lim Joo\*, Seong-Goo Kim\*, Nak-Won Jang\*, Suk-Bum Mah\*\*,  
Dong-Soo Paik\*\*\*, Chang-Yub Park\*

#### Abstract

(Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub>(BST) thin films were fabricated with different deposition temperature and oxygen pressure by Pulsed Laser Deposition(PLD). Energy Dispersive Spectroscopy(EDS) proved that BST thin films prepared by PLD have almost the same stoichiometric composition as the BST target materials. This BST thin films were fully crystallized at 650°C, 300mTorr oxygen pressure and showed a maximum dielectric constant value of  $\epsilon_r=684$  and dielectric loss was 0.01 at 750°C, 300mTorr oxygen pressure.

#### 1. 서 론

최근 DRAM 및 FeRAM 등 메모리 소자에 강유전체 박막의 캐패시터 유전체로의 적용가능성이 부각되면서 이에 관한 연구가 증가하고 있다. 이러한 박막 캐패시터로는 BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 등의 강유전성 재료, SrTiO<sub>3</sub> 등의 상유전성 재료 및 (Ba<sub>x</sub>,Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub>와 같이 조성에 따라 강유전성과 상유전성을 조절할 수 있는 재료 등이 연구되고 있다.

특히,  $x<0.7$ 인 (Ba<sub>x</sub>,Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub>는 실온에서 상유전상을 이루어 에이징(aging)과 피로현상(fatigue)을 거의 갖지 않는 특성으로 인해 고집적 DRAM에 사용되는 가장 유망한 재료로 부각되었다. 또한 BST 세라믹스는 실온에서 높은 유전상수와 작은 손실계수 및 열적, 화학적 안정성을 갖는다.

BST를 박막화하는 방법에는 MOD, CVD, PLD, sputtering, Sol-Gel법 등이 있으며, 방법에 따라 장단점이 있기 때문에 응용분야와 목적에 따라 적절한 제조방법이 선택되어야 한다. 이 중 과거 YBCO 등의 초전도체 박막형성에 적용되어 왔던 PLD법이 최근들어 강유전체 박막의 제작에 적용되고 있다. PLD법은 물리적 증착법의 하나로 단파장의 laser pulse로 target 표면을 ablation함으로써 기판 위에 박막을 형성시키는 방법이다. 화학양론(stoichiometry)이 우수한 다성분계 화합물 박막의 제작이 가능하다.

본 논문에서는 성막온도, 산소압 등의 조건을 변화시켜가며 BST박막을 PLD법으로 제작하여 그 구조 및 유전특성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험

산화물 혼합법을 이용하여 타겟을 제작하였으며 제작된 타겟에 PLD기법으로 박막을 제조하였다. BST 박막을 제조하기 위한 기판으로 Pt(2000 Å)/Ti(500 Å)/SiO<sub>2</sub>(6000 Å)/Si(p-type)를 사용하였다. 레이저원은 Nd:YAG laser를 사용하였으며 에너지 밀도 2 J/cm<sup>2</sup>, 주파수 10 Hz으로 하여 실험하였다. 증착은 기판을 결정화 온도까지 가열한 상태에서 증착을 행하는 in-situ 방법을 사용하였다. 챔버를 10<sup>-5</sup> Torr까지 진공상태를 만든 후 기판을 증착될 온도로 가열한다. 증착온도에 도달하면 증착 분위기를 만들기 위해 적당한 압력까지 O<sub>2</sub>를 공급한 후 증착을 시작한다. 증착시 기판온도는 500~800°C, 산소압은 100~400mTorr의 범위에서 변화시켰으며 증착이 끝난 후 1 atm.의 O<sub>2</sub> 분위기에서 증착온도와 같은 온도에서 20분간 후열처리를 행하였다.

EDS분석을 통하여 타겟과의 조성비를 비교하였으며 XRD 분석을 통하여 제작조건에 따른 BST 박막의 결정화 특성을 알아보았다. 소성된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해서 Au를 상부전극으로 사용하여 Metal-Ferroelectric-Metal 구조의 캐패시터를 제작하였으며 유전상수, 유전손실, 이력곡선 특성을 측정하였다. BST 박막의 증착조건에 따른 유전특성을 측정하기 위하여 상온에서 정전용량과 유전손실을 측정하였다. Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력 곡선을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

표 1에 BST타겟과 PLD법으로 제작된 박막의 EDS분석결과이다. BST타겟과 박막 모두 starting atomic%와 비슷한 값을 나타내었으며 이로써 PLD법에 의해 화학양론(stoichiometry)이 우수한 BST 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다.

표 1. BST 타겟과 박막의 EDS 분석 결과

	Starting atomic%	atomic% of BST target	atomic% of BST thin film
Ba	30	29.4	29.4
Sr	20	21.2	19.1
Ti	50	49.3	51.5

그림 1에 BST박막의 성막온도에 따른 XRD 분석결과를 나타내었다. 500°C에서 소결된 박막은 낮은 소결온도로 인해 결정화가 충분히 진행되지 않아 페로브스카이트 피크가 약하게 검출되었고, 650°C 이상의 온도에서 페로브스카이트상이 완전히 형성되는 것으로 나타났다.

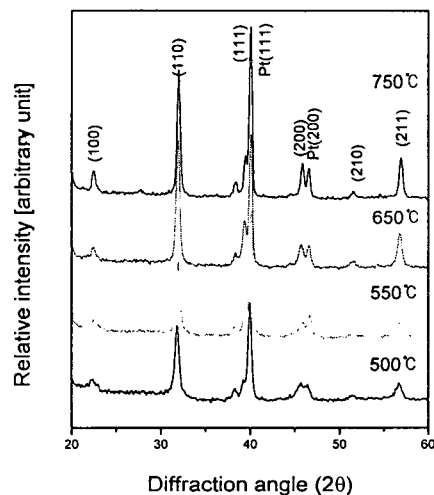


그림 1. 성막온도에 따른 BST박막의 XRD

그림 2에 성막온도에 따른 BST 박막의 유전율 및 유전손실의 변화를 나타내었다. 유전율은 성막온도가 증가할수록 증가하다가 800°C에서 다시 감소하였다. 유전율 및 유전손실의 상대적인 비를 고려할 때 적절한 증착온도는 750°C로 판단되며, 이 온도에서 ~684의 높은 유전율과 ~0.01의 낮은 유전손실을 나타내었다. 이는 XRD분석에서 살펴본 바와 같이 온도가 증가할수록 결정화가 진행되어

750°C의 온도에서 페로브스카이트상이 완전히 형성되기 때문이며 800°C에서 성막된 박막의 경우는 높은 기판온도에 의한 이상의 생성에 의해 오히려 유전율의 값이 다소 줄어든 것으로 생각된다.

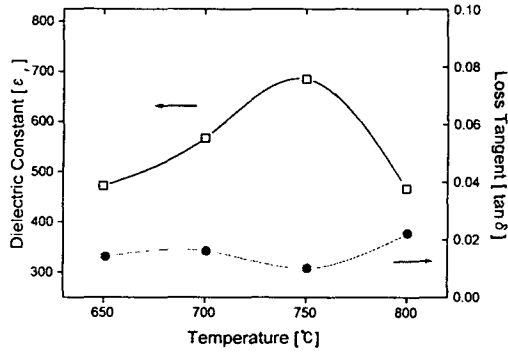


그림 2. 성막온도에 따른 BST 박막의 유전특성

그림 3에 750°C에서 증착된 BST박막의 산소압에 따른 유전율 및 유전손실의 변화를 나타내었다. 산소압이 변함에 따라 성막온도의 변화 때 만큼 큰 변화는 없었으며 300mTorr에서 다른 산소압보다 높은 유전율을 나타내었다. 적정 산소압은 기판 Ti의 Pt쪽으로 확산을 완화시키므로 일반적으로 산소압이 높을수록 유전율이 높아진다. 하지만 산소압이 너무 높게되면 대면적의 균일 박막 형성이 곤란하고 또한 막의 결정화 온도에도 영향을 끼치게 되므로 적정한 산소압이 요구되는데 750°C의 성막조건에서는 300mTorr의 산소압이 적정조건으로 판단된다.

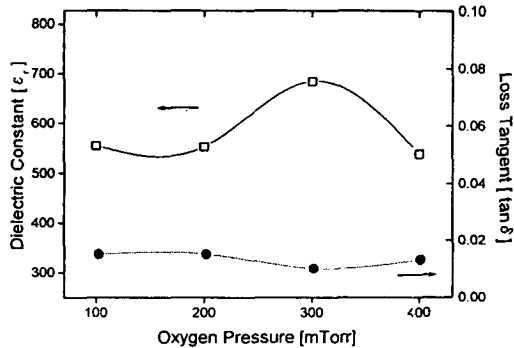


그림 3. 산소압에 따른 BST 박막의 유전특성

그림 4는 산소압이 300mTorr일 때, BST 박막의 성막온도에 따른 이력곡선의 변화이다. 650°C~750°C범위의 성막온도에서 모두 전형적인 상유전상을 나타내었으며 이력곡선의 slope는 성막온도가 증가할수록 조금씩 커지다가 800°C에서 다시 줄어들었다.

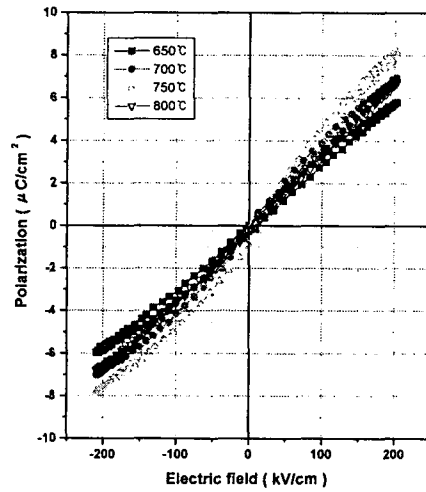


그림 4. 성막온도에 따른 BST박막의 이력곡선

그림 5는 750°C에서 증착된 BST박막의 산소압에 따른 이력곡선의 변화를 나타내었다.

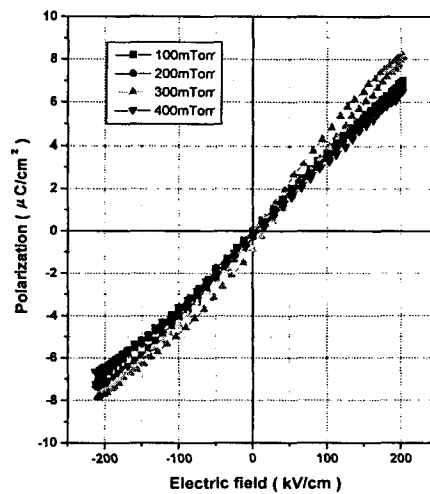


그림 5. 산소압에 따른 BST박막의 이력곡선

#### 4. 결 론

본 연구에서는 BST 박막의 특성을 알아보기 위해 성막온도와 산소압을 변화시켜 PLD법을 이용하여 제작하였다. BST 박막의 결정화 특성과 유전상수, 유전손실, 이력곡선을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

1. BST 타겟과 PLD법에 의한 BST 박막의 EDS 분석결과, PLD법에 의해 화학양론이 우수한 BST 박막을 얻을 수 있었다.
2. PLD법에 의해 제작된 BST 박막은 산소압이 300mTorr일 때 650℃의 성막온도에서 페로브스카이트 상이 완전히 형성되었다.
3. 300mTorr에서 성막된 BST 박막은 성막온도 750℃에서 ~684의 높은 유전율과 ~0.01의 낮은 유전손실을 나타내었다.
4. 750℃에서 성막된 BST 박막은 300mTorr에서 가장 우수한 특성을 나타내었다.

#### 5. 참고문헌

- [1] G. H. Haetling, *Ferroelectrics*, Vol.75, pp.25-55, 1987
- [2] R. W. Vest and J. Xu, *Ferroelectrics*, Vol.93, pp.21-29, 1989
- [3] Hidenobu Nakazawa, *Metalorganic*, J.J.A.P., Vol.30, pp.2200-2203, 1991
- [4] K. Ramkumar and J. Lee, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.200, pp.121-126, 1990
- [5] S. Ibuki, T. Nakagawa, and Y. Hamakawa, *J.J.A.P.*, Vol.29, No.3, pp.532-535, 1990
- [6] M. Klee, R. Eusemann, R. Waser, and W. Brand, *J.Appl.Phys.*, Vol.72(4), pp.1566-1576, 1992
- [7] N. J. Phillips and S. J. Milne, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.147, pp.285-290, 1992
- [8] C. E. Land, M. A Butler, and S. J Milne, *IEDM*, pp.251-254, 1989