

회전코팅법을 이용한 BST 박막의 제조 및 전기적 특성에 관한 연구

기현철\*, 김덕근\*, 이승우\*, 홍경진\*, 이진\*\*, 김태성\*  
 \* 전남대학교 전기공학과 \*\* 목포대학교 전기공학과

The Preparation and Electrical Characteristics of  
 BST Thin Film by Spin-Coating Method

Ki Hyun-Chul\*, Kim Duck-keun\*, Lee Seung Woo\*, Hong Kyung-Jin\*, Lee Jin\*\*, Kim Tae-Sung\*  
 \* Dept of Electrical Engineering, Chonnam national University  
 \*\* Dept of Electrical Engineering, Mokpo National University

**Abstract** - Recently, the ceramics of high permittivity are applied to DRAM and FRAM. In this study, (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> (BST) ceramics thin films were prepared by Sol-Gel method. BST solution was made and spin-coated on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrate at 4000 [rpm] for 10 seconds. Coating process was repeated 3 times and then sintered at 750[°C] for 30 minutes. Each specimen was analyzed structure and electrical characteristics. Thickness of BST ceramics thin films are about 2000[Å].

Dielectric constant and loss of thin films was little decreased at 1[kHz]~1[MHz]. Dielectric constant and loss to frequency were 250 and 0.02 in BST3. In accordance with applied voltage, property of leakage current was stability when the was 0~3[V]. According to voltage, leakage current was increased exponentially at 4~7[V].

1. 서 론

최근 반도체 산업이 발달하면서 소자의 고집적화가 이루어짐에 따라 현재, 반도체 메모리 소자는 페로브스카이트 구조인 강유전체를 이용하여 높은 유전특성과 낮은 누설전류 특성이 요구되어지고 있다.

이러한 높은 유전특성을 갖는 박막 캐패시터는 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 등을 이용하여 연구되어 지고 있다.

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>는 고유전율과 자발분극이 크다는 장점을 가지고 있지만 누설전류가 크고 환경유해 물질인 Pb성분을 가지고 있다.

그러나 (Ba Sr)TiO<sub>3</sub>는 비교적 유전 특성 및 절연특성이 우수하여 낮은 누설전류 특성을 나타낸다.

강유전체 박막 제조하는 공정방법에는 MOCVD, Sputtering, Laser ablation, Sol-Gel법 등을 들 수 있다.<sup>1)</sup>

Sol-Gel법은 대규모의 증착 장치나 고가의 진공장치 등이 필요하지 않으면서도 복잡한 조성의 박막을 비교적 쉽게 얻을 수 있다.

또한, 넓은 면적에 균일한 조성의 박막을 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다.<sup>2,3)</sup>

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 기판을 회전하는 회전 코팅법으로 (Ba Sr)TiO<sub>3</sub> 박막 캐패시터를 제작하고 구조적 및 유전적 특성을 연구하였다.

2. 본 론

2.1 시료제작

본 실험에 사용한 시료는 Ba Acetate와 Sr Acetate, 축

매로는 Acetic Acid를 이용하였다. Ti는 Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)를 사용하였다.

각 시료의 코팅 용액은 (Ba<sub>x</sub> Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub>의 구조로서 조성비의 범위는 0.7 ≤ x ≤ 0.9로 하였다. 표 1은 각 시료의 조성비를 나타낸 것이다.

각 시료의 농도를 조절하기 위하여 iso-propyl alcohol 을 이용하였다.

제조된 용액은 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 4000[rpm]으로 30초간 spin-coating하였다. BST박막은 코팅과 건조를 3회 동안 행하였으며, 건조와 열처리는 각각 150[°C]에서 5분간 및 750[°C]에서 30분하였다. 그림 1은 제조된 BST 박막의 구조이다

Table 1. Composition rate of BST specimens

Component Specimen	Ba	Sr	Ti
	[molar ratio]		
BST1	0.9	0.1	1
BST2	0.8	0.2	1
BST3	0.7	0.3	1

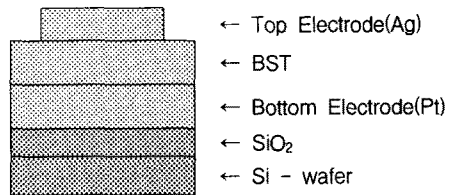


Fig. 1. Structure of BST thin film

2.2 측정

BST 박막 캐패시터는 시차 열분석과 열중량 분석(TG-DTA : Stanton Redcroft)을 이용하여 Sol-Gel 용액의 건조온도와 열처리 온도를 결정하여 제작하였다.

또한, EDX분석을 통하여 BST박막의 조성 상태를 고찰하였다.

BST 박막 캐패시터의 구조적 특성을 고찰하기 위하여 주사현미경(SEM : Hitachi JPN S-4700)으로 박막의 표면과 두께를 촬영하였다. BST 박막 캐패시터의 두께와 표면의 입자 크기는 일반적으로 입자크기는 선형교차기법으로, 두께 측정은 TEM 이나 회절 분석기를 이용하였으나, 이는 고가의 장비가 필요하다. 이러한 것을 보완하기 위하여 프랙탈 차원의 프로그램을 직접 개발하여 측정하였다.

전기적 특성을 고찰하기 위하여 주파수에 변화에 따른 유전율과 유전손을 LCR미터(PM6303, Fluke Netherlands)

로 측정하였다.

전압인가에 따른 누설전류 특성은 인가전압 0~10[V]의 범위내에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

BST 박막 캐패시터의 건조온도와 열처리 온도를 결정하기 위하여 시차열분석과 중량열분석을 하였다. 그림 2는 코팅용액의 열분석 결과이다. 100[°C]부근의 흡열 피크와 중량감소는 수분과 Acetic Acid의 증발에 의한 것이며, 300과 400[°C] 부근의 발열 피크와 중량감소는 유기물의 연소에 따른 것으로 생각된다. 또한, 600~700[°C]사이의 발열피크는 Gel 상태의 박막이 페로브스카이트의 결정으로 생성되는 것이라 생각되어 진다.

TG-DTA 결과에 의해 BST 박막 캐패시터의 건조온도와 열처리 온도는 각각 150 및 750[°C]로 결정하였다.

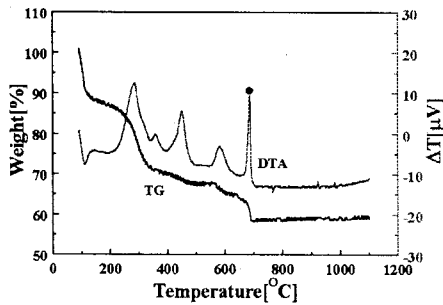


Fig. 2. TG-DTA of BST coating solution.

시료의 조성비를 고찰하기 위하여 EDX 분석을 하였다. 표2는 BST1과 BST3의 EDX 분석결과이다. EDX 분석 결과에서 시료의 조성비 오차는 0.05 이내로 좋은 조성비를 보였다. 조성비의 오차는 BST 코팅 용액 제조 시 질량의 오차와 혼합시 발생하는 불순물에 의한 것으로 사료되어진다.

Table 2. EDX result of BST coating solution

Spec.	Comp.	Ba	Sr	Ti	Error
		[W%]			
BST1		0.5112	0.0593	0.5276	0.04
BST3		0.3782	0.1818	0.5370	0.03

BST 박막 캐패시터의 표면과 단면의 상태를 관찰하기 위하여 SEM 촬영을 하였다. 그림 3과 그림 4는 BST 박막의 표면과 단면 사진이다. 그림 3에서 Sr의 첨가량이 많아짐에 따라 입자의 성장이 뚜렷하게 보이지만, 기공이 많아짐을 관찰할 수 있었다. 입자의 크기는 48~50[nm] 정도이었다. 그림 4에서 BST 박막 캐패시터의 두께는 2000~2400[Å]이었으며, 단면 사진에서도 입자의 성장을 볼 수 있었다.

BST3은 입자의 크기와 두께는 각각 50[nm], 2400[Å]이었다.

BST 박막 캐패시터의 표면의 상태와 단면의 두께를 관찰하기 위하여 프랙탈 프로그램에 의하여 분석하였다. 그림 5와 그림 6은 프랙탈 프로그램에 의한 표면과 단면 분석이다. 단면 분석은 10반복하여 분석하였다. 프랙탈 차원은 점이 0차원, 선이 1차원, 면이 2차원이다.

입자 표면을 2진화 처리하여 표면을 고찰한 결과 프랙

탈 차원이 1.98로서 2차원에 근접하여 표면이 균일하게 코팅되었다.

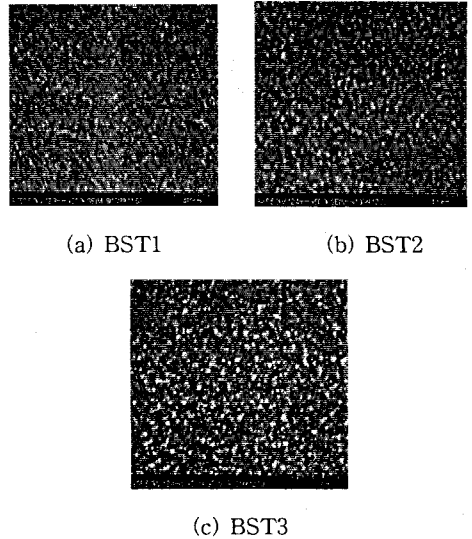


Fig. 3. The SEM photograph of BST thin films of surface

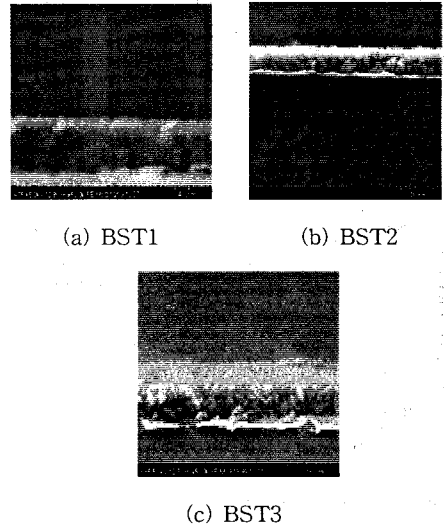


Fig. 4. The SEM photograph of BST thin films of section

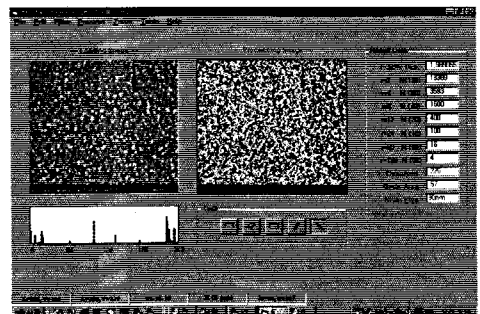


Fig. 5. The fractal dimension analysis of BST3

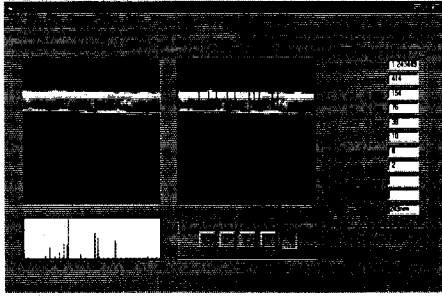


Fig 6. The fractal dimension analysis of BST2

BST 박막 캐패시터의 유전특성을 고찰하기 위하여 주파수에 따른 유전상수와 유전손실을 측정하였다. 그림 7과 그림 8은 주파수에 따른 BST박막의 유전율과 유전손실 특성이다. 주파수가 증가함에 따라 유전율이 감소하는 전형적인 유전분산 특성이었다. BST2는 측정주파수 범위에서 유전특성이 가장 안정하였다.

BST2와 BST3의 유전율은 100[kHz]에서 각각 210, 250이었다. 주파수 증가에 따라 유전율이 감소하는 것은 결정 입계에 공간전하층이 존재하여 주파수 변화를 따르지 못하기 때문이다.<sup>4)</sup>

유전 손실은 주파수가 증가함에 따라 감소하였으나, 고주파 영역에서 유전손이 증가하였다. BST3은 주파수 100[kHz]에서 0.015였다. 고주파 영역에서 유전손실의 증가는 유전체와 전극의 계면저항에 의해서 기인하며, 전극의 두께가 얇아지면 손실이 커진다.

인가전압에 따른 BST박막 캐패시터의 누설전류의 변화를 고찰하였다. 그림 9는 BST 박막의 누설전류 특성이다. 3[V]까지는 전압에 변화에 따라 변함이 없지만, 7[V]까지는 지수함수적으로 증가하였다.

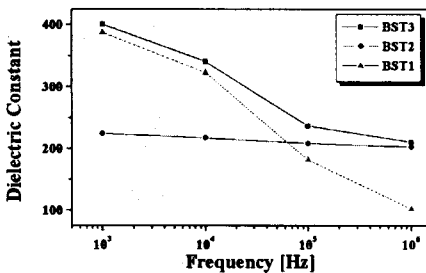


Fig. 7. The properties of dielectric constant according to frequency

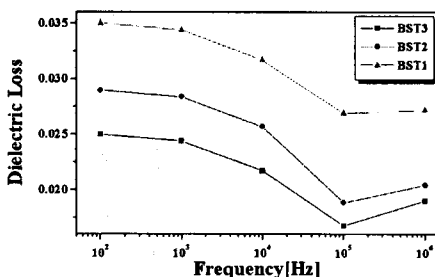


Fig. 8. The properties of dielectric loss according to frequency

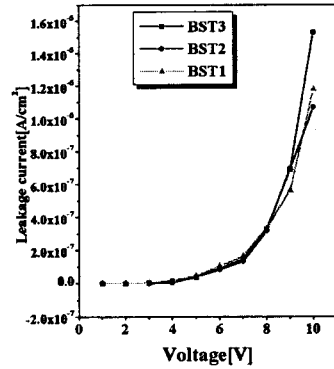


Fig. 9. Leakage current characteristics

### 3. 결 론

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 (Ba Sr) TiO<sub>3</sub> 박막 캐패시터를 제작하여 구조적 및 전기적 특성을 고찰하였다.

1. 프렉탈 차원의 프로그램을 이용하여 측정한 결과, BST입자의 크기는 48~50[nm]이었으며, 입자의 성장은 BST3이 가장 현저하였다. 또한, 박막의 두께는 2000~2400[Å]이었다.

2. 주파수 변화에 따른 유전율과 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 감소하는 전형적인 유전 분산 특성이었다.

BST2가 주파수 변화에 대하여 가장 안정적인 유전 특성이었으며, BST3이 100[kHz]에서 유전율과 유전손실이 각각 250 및 0.015로써 가장 우수하였다.

3. 누설전류의 특성은 인가전압 0~3[V]의 범위에서 10<sup>-9</sup>[A] 정도로 우수하였으며, 인가전압 7[V]까지는 지수함수적으로 증가함을 보였다.

DRAM 박막 캐패시터에서 가장 요구되어지는 것은 높은 유전율과 낮은 누설전류이다. 본 연구에서 얻어진 BST 캐패시터는 PZT계의 높은 누설전류에 의한 유전체 손실을 보완할 수 있기 때문에 DRAM 박막 캐패시터에 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

### [참 고 문 헌]

- 1) K.D.Budd, S.K.Dey & D.A.Payne:Br.ceram. Proc.36.107.1985
- 2) G.Yi.z.Wu, & M.Sayer, J Appl.Phys, 1988
- 3) Y.Shimizu, K.R.Udarakuma,&L.E.cross, J.Am. Ceram. Soc., pp.3023, 1991
- 4) 홍경진의 4인, MFSET 응용을 위한 Si/MgO/Pt/BaTiO<sub>3</sub> 박막의 전기적 특성, 목포대학교 논문집, 1998. 6
- 5) D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich, Science of Ceramic Chemical Processig, "A Wiley -Interscience Publication John Wiley & Sons, pp. 53-64, 1986.
- 6) Yoichi Miyasaja, "High Dielectric(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films for ULSI DRAM Application", Extended Abstract of 1995 International Conference on Solid State Devices and Materials, Osaka, pp. 506-508, 1995