

Sol-gel 법으로 제작된 BST 박막의 Bi 첨가에 따른 구조적, 유전적 특성

김경태, 김창일*
중앙대학교

Fabrication of BST thin films with Bi addition by Sol-gel method and their Structure and Dielectric properties

Kyoung-Tae Kim, and Chang-Il Kim*
Chang-Ang Uni.*

Abstract

An alkoxide-based sol-gel method was used to fabricate $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films doped by Bi from 5 to 20 mol% on a Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. The structural and dielectric properties of BST thin films were investigated as a function of Bi dopant concentration. The dielectric properties of the Bi doped BST films were strongly dependent on the Bi contents. The dielectric constant and dielectric loss of the films decreased with increasing Bi content. However, the leakage current density of the 10 mol% Bi doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin film showed the lowest value of 5.13×10^{-7} A/cm² at 5 V. The figure of merit (FOM) reached a maximum value of 32.42 at a 10 mol% Bi doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films. The dielectric constant, loss factor, and tunability of the 10 mol% Bi doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films were 333, 0.0095, and 31.1%, respectively.

Key Words : BST, Sol-gel, Thin Film, Dielectric, Tunability

1. 서 론

최근 페로브스카이트계 박막은 DRAM용 박막 커패시터, IR detector, electro-optic device, SAW filter, phase shifter, piezoelectric transducer 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어오고 있는 재료중의 하나이며[1-2], 페로브스카이트 구조의 재료로는 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), SrBi₂Ti₂O₉ (SBT)등의 강유전성 재료, SrTiO₃ 등의 상유전성 재료 및 (Ba,Sr)TiO₃ (BST) 와 같이 조성에 따라 강유전성과 상유전성의 조절이 가능한 재료등이 연구되고 있다[3-4]. 특히 최근 BST 박막

의 전계 인가에 따른 유전상수의 변화 특성을 이용하여 위상배열 안테나의 위상변위기로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[5].

위상 변위기(phase shifter)는 위상배열 안테나(phased array antenna)의 각 복사소자에 급전되는 전파의 위상을 변화시켜 송수신시에 전자적으로 전파 빔을 원하는 방향으로 순간 조향 할 수 있도록 하는 핵심부품이다. 기계적으로 제어하는 방식에 비해 속도, 정확도 그리고 재현성의 측면에서 장점을 가지며, 복잡한 위상 추적에 있어 빠르고 정확하게 그 기능을 수행한다. 현재까지 일반적으로 이용되고 있는 위상 배열 안테나는 ferrite 변위기이다. 그러나 ferrite 변위기는 구동회로의 복잡성, 느린 응답

속도, 전력 소비가 문제시되고 있으며, 가격이 매우 고가이며, 부피가 크고, 무게가 무거운 단점이 있어 주로 군사용으로만 제한적으로 사용되고 있다. 이와 같이 기존 변위기가 갖는 단점을 보완하고 우수한 위상 변위 특성을 구현할 수 있을 것으로 기대되고 있는 것이 강유전체를 이용한 변위기이다. 강유전체를 위상변위기로써 응용하기 위해서는 약 300-500 정도의 유전상수 값, 저 손실 유전손실, DC 인가전압에 따른 유전상수값의 최대 변화, 낮은 누설전류 밀도를 나타내어야 한다[6-7].

BST 박막은 증착방법, Ba/Sr의 조성비, 불순물 첨가, 버퍼층의 영향, 박막의 두께등의 다양한 공정 변수에 따라 유전율, 유전손실, 누설전류 등의 전기적 특성이 민감하게 변화된다고 광범위하게 연구되어져 왔다 [8-9]. 본 연구에서는 ABO₃ 구조의 A-site 첨가제인 Bi을 BST 박막에 첨가하여 시편을 제작하고, Bi 불순물 첨가에 따른 구조적, 유전적 특성을 연구하였다.

2. 실험

솔을 합성하기 위해 출발원료로 Ba acetate trihydrate [(CH₃CO₂)₂Ba·3H₂O], Sr acetate [(CH₃CO₂)₂Sr], bismuth acetate [(CH₃CO₂)₃Bi], Titanium iso-propoxide [Ti(OCH(CH₃)₂)₄] 을 사용하였다. Ba a-cetate, Sr acetate 및 Bi acetate의 용매로는 acetic acid을, titanium iso-propoxide의 용매로는 ethyl-en glychol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 먼저 (Ba_{0.6}, Sr_{0.4})TiO₃ 조성식에 따라 평량하였으며, Bi은 5~20%를 첨가하여 각각의 용액을 제조하여 사용하였다. Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 제조된 용액을 스핀 코팅법을 이용하여 3000 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅한 후, 박막 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 핫 플레이트를 이용하여 400℃에서 10 분간 건조하였으며, 이 과정을 수회 반복하였다. 열처리 조건은 DTA (열중량 분석) 및 DSC (시차 주사 열량계)를 통하여 얻은 결과를 토대로 건조된 Bi-BST 박막은 700℃의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 200 nm의 Bi-BST 박막을 최종적으로 제작하였다. 제조된 BST 용액의 온도변화에 따른 물리적, 화학적 변화를 관찰하기 위해 시차주사 열량계와 열중량 분석을 수행을 위하여 Bi(10%)–BST용액을 80℃로 유지된 오븐에서 건조 분말화하여 측정하였다. 박막의 결정구

조를 확인하기 위하여 XRD을 사용하였으며, 원자력 현미경(AFM) 을 통해 박막의 미세표면 및 단면형상을 관찰하였다. 박막깊이에 따른 성분원소의 분포와 계면에서의 각 원소의 확산 상태를 알아보기 위해서 AES (Auger electron spectroscopy) depth profile을 수행하였다. 전기적 특성분석을 위하여 열처리 공정을 거친 Bi-BST 박막을 직경이 0.3 mm인 새도우 마스크를 이용하여 DC 스퍼터링 방법으로 백금을 증착하여 상부전극으로 사용하였다. Bi-BST 박막의 유전상수, 유전손실 및 C-V측정은 HP4192 impedance analyzer를 사용하여 측정하였다. 누설전류 특성은 HP4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 700℃에 열처리한 Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 박막에서 (110)를 비롯한 (100), (111), (211)을 나타내는 전형적인 BST 피크가 나타나고 있으며, 이차상이 없는 다결정성의 전형적인 X-선 회절모양을 나타내었다. Bi 첨가량이 증가함에 따라 peak의 회절 강도가 감소하였으며, FWHM(full widths at half maximum)의 증가하였다. 이는 Bi 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소함을 예측 할 수 있다[2].

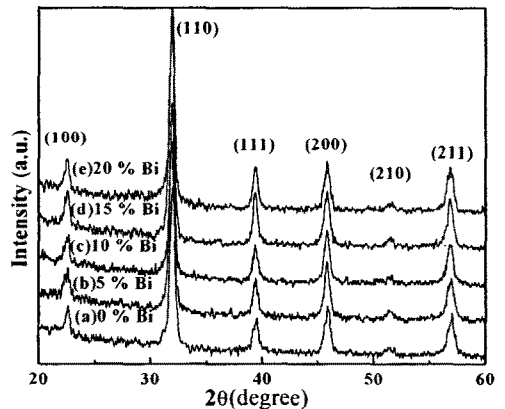


그림 1. Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 X 선 회절 패턴

그림 2는 Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 표면 거칠기 및 결정립의 크기를 관찰하기 위해 원자력 현미경으로 관찰한 2D 및 3D 사진이다. 박막의 미세

구조는 Bi 첨가량에 따라 미세구조에 영향을 나타내었다. 불순물이 첨가하지 않은 BST 박막은 크랙 및 기공이 없는 치밀한 결정구조를 나타내었으며, Bi 첨가량이 10% 이상 첨가된 박막은 첨가량이 증가함에 따라 불균일한 거친 구조를 가지는 결정립과 핀홀등을 가지는 구조를 나타내었다. 이러한 불균일한 결정립구조는 다결정상 (multiphase) 박막이거나 혹은 불완전한 결정화 상태를 나타내는 것으로, 본 논문에서 실험한 열처리 온도가 Bi 첨가량이 10% 이상 첨가된 박막의 열처리 온도 및 시간이 충분하지 못한 것으로 판단된다. 그림1에서의 XRD 예측한 것 같이 Bi 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 평균 결정립 크기는 불순물이 없는 BST 박막과 Bi 함량이 10% 첨가된 박막은 각각 150, 100 nm을 나타내었다. 박막의 표면 거칠기는 DRAM 공정 및 위상변위기로의 제작 공정 중에 배선공정을 위해서는 표면 결함이 없는 평탄성이 요구되어 진다[10]. AFM으로 측정된 평균 거칠기(RMS)는 모든 박막에서 1.65 nm 이하의 우수한 특성을 나타내었다.

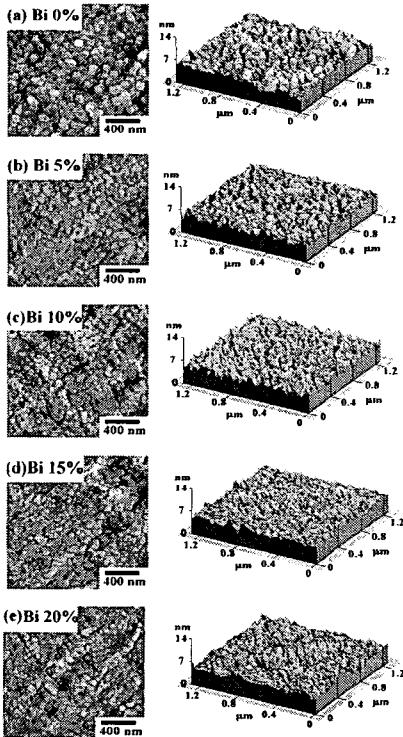


그림 2. 700°C에서 열처리한 (a) undoped, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%, (d) 15 mol%, and (e) 20 mol% Bi 첨가량에 따른 AFM 표면사진.

그림 3은 Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 100 kHz에서 측정된 유전상수 및 유전손실을 나타내었다. Bi 첨가에 따라 유전상수 및 유전손실은 감소하는 경향을 나타내었다. 유전상수의 감소는 표면구조 사진에서 관찰하였듯이 결정립의 감소에 따른 저유전율을 가지는 입계층의 증가 및 불완전한 결정화에 따른 영향이라 판단된다[12]. Bi 함량이 10% 첨가된 BST 박막의 유전상수 및 유전손실은 333, 0.0095의 우수한 특성을 나타내었다.

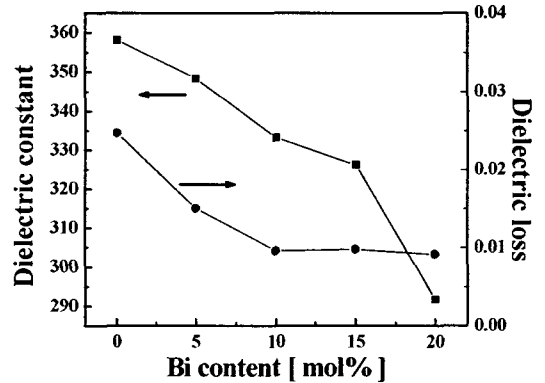


그림 3. 100 kHz에서 측정된 Bi 첨가량에 따른 유전상수 및 유전손실

그림 4은 Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 tunability 및 FOM을 나타내었다. tunability는 10V를 인가하여 측정하였다. tunability는 식 (1)와 같이 정의 되어진다. 여기서, ϵ_{min} 는 DC 전계를 인가한 상태에서의 비유전상수, ϵ_{max} 는 DC 전계를 인가하지 않은 상태에서의 비유전상수를 나타낸다. tunability와 유전손실의 상관관계를 나타내는 지표로는 FOM(Figure of merit)이 자주 사용된다. FOM은 유전손실 값이 높으면 마이크로 소자로의 사용이 불가능을 반영하는 지표이다. 여기서 유전손실값은 %로 표시한다. Bi 첨가량이 증가함에 따라 tunability는 감소하였으나, FOM은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그림 3의 유전특성에서 고찰한 바와 같이 결정립 감소에 따른 저유전율층을 가지는 입계층의 증가와 계면에서 발생하는 Bi-Pt층의 형성에 따른 저유전율층을 가지는 상유전상 형성으로 인한 것으로 저유전율층의 증가는 쌍극자 분극의 감소를 하므로써 tunability특성이 감소한 것으로 판단된다. 그리고 FOM은 증가는 Bi 첨가함에 따라 유전손실이 감소하여 FOM이 향상된 것이라 판단된다. Bi 함량이 10%첨가된 BST 박막의 tunability 및 FOM은 각

각 31.1%, 25.5의 우수한 특성을 나타내었다.

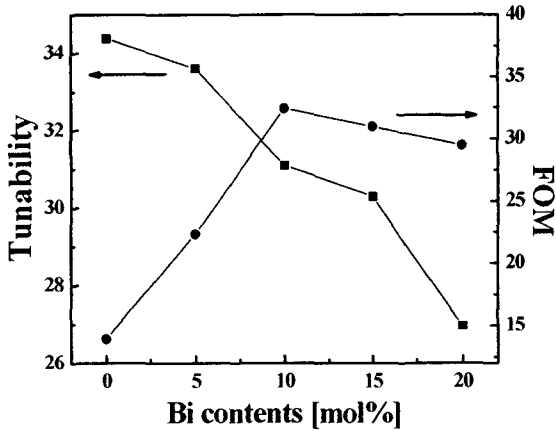


그림 4. Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 Tunability와 FOM

4. 결론

본 연구에서는 ABO₃ 구조의 A-site 첨가제인 Bi을 BST 박막에 첨가하여 sol-gel법으로 제작하고, Bi 불순물 첨가에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰하였다. XRD 분석결과, 모든 시편에서 이차상이 없는 다결정성의 전형적인 X-선 회절모양을 나타내었다. AFM 표면구조분석결과 Bi 첨가에 따라 결정립이 감소하였다. Bi 첨가에 따라 유전상수 유전손실 및 tunability는 감소하였으나, FOM은 증가하는 경향을 나타내었다. Bi 함량이 10% 첨가된 BST 박막의 유전상수, 유전손실, tunability, FOM은 각각 333, 0.0095, 31.1%, 25.5의 우수한 유전특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산학 협동재단의 2003년도 학술연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고 문헌

[1] L. A. Knauss, J. M. Pond, S. J. Horwitz, and D. B. Chrisey, "The effect of annealing on the structure and dielectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ferroelectric", Appl. Phys. Lett.,

Vol. 69, p, 25, 1996.

[2] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, R. L. Pfeffer, "The influence of Mg doping on the materials properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films for tunable device applications", Thin Solid Films, Vol. 34, p, 374, 2000.

[3] W. Pan, C. L. Thio, and S. B. Desu, "Reactive ion etching damage to the electrical properties of ferroelectric thin films", J. Mater. Res., Vol. 13, No 2, p. 362, 1998.

[4] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories", Science, Vol. 246, p.1400, 1989.

[5] P. Padmini, T. R. Taylor, M. J. Lefevre, A. S. Nagra, R. A. York, and J. S. Speck, "Realization of high tunability barium strontium titanate thin films by rf magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, p. 3186, 1999.

[6] D. L. Rascoe, A. L. Riley, J. Huang, V. Lubecke, and L. Duffy, "Ka-band MMIC beam steered transmitter array," IEEE Trans. Microwave Theory Tech., vol. 37, p. 2165, 1989.

[7] A. Kozyrev, "Nonlinear behavior of thin film SrTiO₃ capacitors at microwave frequencies," J. Appl. Phys., vol. 84, p. 3326, 1998.

[8] 류정선, 강성준, 윤영섭, 한국전기전자재료학회 논문지, 9호, 4권, p. 336, 1996

[9] A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri, and S. R. Summerfelt, "High-permittivity perovskite thin films for dynamic random-access memories", MRS Bull., Vol. 21, p. 46, 1996.

[10] M. W. Cole, P. C. Joshi, and M. H. Ervin, "La doped Ba_{1-x}SrTiO₃ thin films for tunable device application", J. Appl. Phys., Vol. 89, p. 6336, 2001.