

## Fabrication and properties of ferroelectric BST thin films prepared by sol-gel method (II) - effect of ultrasound on properties of thin film

Jin-Hong Lee, Sung-Yop Lee and Byung-Ok Park<sup>†</sup>

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungbuk National University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 13, 2001)

**Abstract**  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  thin films were prepared on ITO-coated glass substrate by spin-coating method. The sol was sonicated in an ultrasonic bath to promote homogenization and the results were compared with untreated case. By application of the sonication process, crystallization temperatures of films were reduced, microstructures of films were more uniform and denser and the surface roughness of the films was lower from 8.4nm to 5.6 nm. In addition, optical transmittances and electrical properties of films prepared from sonicated sol were superior to those of films from untreated.

**Key words**  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ , Sol-gel, Ultrasound, ITO-coated glass, The surface roughness, Optical transmittance, Electrical properties

## 졸-겔법에 의한 강유전 BST 박막의 제조 및 특성(II) - 초음파의 효과

이진홍, 이승엽, 박병옥<sup>†</sup>

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2001년 8월 13일 접수)

**요 약**  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  박막을 ITO-coated glass 기판위에 spin-coating법으로 제조하였다. 제조된 용액을 초음파 bath 내에서 초음파 처리하여 균일화를 촉진시킨 후 박막을 제조하여 초음파 처리하지 않은 용액으로 제조한 박막과의 비교를 통하여 초음파 효과를 알아보았다. 용액의 초음파 처리로 박막의 결정화 온도를 다소 낮추었으며 박막의 표면이 보다 균일하고 치밀해졌고 거칠기도 8.4 nm에서 5.6 nm로 더 낮아졌다. 그리고 박막의 투광성 및 전기적 특성 또한 용액의 초음파 처리로 인하여 향상되었다.

### 1. 서 론

$(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ [이하 BST]는 높은 유전상수와 낮은 누설 전류를 가지고 있어 차세대 초고집적 DRAM(dynamic random access memory)소자의 커패시터 재료로 가장 각광을 받고 있는 물질이다[1]. 또한, 적외선 센서, 전기광학적 소자 등으로의 응용도 연구되고 있다. BST 박막의 제조를 위하여 많은 연구자들이 sputtering[2], MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition)[3], laser ablation [4] 그리고 sol-gel 법[5] 등으로 연구해 왔다. 이 중 sol-gel method는 낮은 합성온도와 단가, 다양한 조성의 박막

을 쉽게 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다.

Sol-gel 공정은 가수분해와 응축반응을 통해 중합체 망을 형성하는 공정을 포함하므로 균일하게 섞인 안정된 출발용액을 제조하는 것이 우선되어야 한다. 균일하고 안정된 용액은 기판 위에 spin이나 dip coating을 통해 균일한 gel을 형성할 수 있고, 최종 열처리공정을 거쳐 균열과 결함이 없는 박막을 제조할 수 있다. 만약 gel 구조가 불균일하다면 다상(multiple phases)의 원인이 되기도 하며, 부분적 조성의 불균일에 의해 전기적 특성이 저하될 수 있다. 초음파는 용액내의 분자구조 사이를 압축과 팽창을 반복하며 통과한다. 이때 용액 내 분자들간의 거리는 분자들의 평균위치에서 진동함으로써 달라진다. 만약 충분히 큰 음의 압력이 용액에 가해지면 분자들의 거리가 평균값을 넘어서게 되고 파괴되면서 cavitation bubbles를 형성하게 된다. 지속적인 압축 사이클 동안 형성된 cavitation bubble

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: 82-53-950-5634

Fax: 82-53-950-5645

E-mail: bopark@knu.ac.kr

들은 급격히 파괴되면서 엄청난 양의 에너지를 방출하게 된다[6]. 이때 발생하는 에너지에 의해 분산화가 일어나게 되고 겔화반응이 촉진된다[7, 8].

본 실험에서는 sol-gel 법으로  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  박막제조를 위한 졸을 제조하고, 제조된 졸의 초음파 처리에 따른 효과를 알아보기 위해 초음파 bath내에서 초음파 처리를 하여, 초음파 처리된 졸과 초음파 처리되지 않은 졸로 ITO-coated glass 기판 위에 spin coating법으로 각각의 박막을 제조 후 상 생성, 미세구조 및 전기적 특성의 비교를 통해 박막에 미치는 초음파의 영향을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  박막 제조를 위한 출발 물질로는 Ba acetate [ $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ]와 Sr acetate [ $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ] 그리고 Ti iso-propoxide [ $\text{Ti}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ ]를 사용하였다. 용매로는 Ba acetate와 Sr acetate를 용해시키기 위해 초산 [ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ]을 사용하였고 Ti iso-propoxide를 용해시키기 위해서는 2-methoxyethanol [ $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ]을 사용하였다. 대기 중에서 안정한 졸의 제조를 위하여 chelating agent로 acetoacetate (AcAc)를 사용하였으며 박막의 균열 방지를 위해서는 ethylene glycol (EG)을 첨가하여, 최종적으로 대기중에서 안정한 0.3 M stock solution을 제조하였다.

제조된 용액은 기판 위에 박막으로 제조하기 전에 초음파 효과를 관찰하기 위해 초음파 bath 내에서 초음파 처리를 한 것과 초음파 처리하지 않은 졸의 두 가지로 분류하였다. 이때 사용된 초음파의 주파수는 sonochemistry 효과를 나타내는 20 kHz (BRANSON, #2200)이었으며 초음파 처리시간은 3시간으로 하였다.

각각의 졸은 ITO-coated glass 기판 위에 적하시켜 spin-coating 방법으로 3000 rpm에서 30초 동안 회전시켜 코팅하였다. 1회 코팅 후 350°C의 hot plate 위에서 5분간 가열하여 유기용매를 제거하였다. 이와 같은 공정을 5회 반복하여 원하는 두께인 250 nm의 박막을 얻었다. 제조된 비정질 박막의 결정화를 위해 500°C에서 50°C 간격으로 650°C까지 열처리하였으며 열처리 방법은 직접삽입법 (direct insertion method)을 사용하여 공기중에서 열처리하였다.

제조된 졸의 초음파 처리에 의한 중합체 (polymer)의 변화를 관찰하기 위해 입도분석기 (SHIMADZU, SA-CP3, JAPAN)를 사용하였으며, 박막의 열처리 온도에 따른 상 생성의 변화는 20~60° 범위에서 XRD ( $\text{CuK}\alpha$ , 30 kV, 30 mA, MacScience, MO3-XHF)를 사용하였고, 박막의 미세구조는 주사전자 현미경 (SEM; JEOL, JSM-5400)과 AFM (Nanoscope multimode SPM & Bioscope, Digital

instrument)을 사용하였다. 제조된 박막의 파장에 따른 광투과율은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (CRAY5G, Varian)를 사용하여 측정하였다. 박막의 전기적 특성 평가를 위해 evaporation 법으로 gold dot (1 mm  $\Phi$ )를 박막 위에 증착하여 상부전극으로 사용하였으며, impedance analyzer (HP-4194A)를 사용하여 상온에서 박막의 상대 유전율을 1 kHz~1 MHz까지 측정하였다. 누설전류 값은 I-V meter (Keithley 237 high voltage source, Keithley Co. Ltd., USA)를 사용하여 +5 V까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 초음파처리에 따른 중합체의 붕괴를 평가하기 위하여 BST 졸을 초음파 처리 시간에 따른 흡수 계수를 입도 분석기를 사용하여 측정한 결과이다. 흡수 계수는 상대적인 값으로 용매로 사용된 2-methoxyethanol의 흡수 계수를 0으로 한 후, 초음파 처리 되지 않은 졸의 흡수 계수를 측정한 결과는 0.5를 나타내었다. 초음파 시간이 증가함에 따라 흡수 계수 값도 증가하였고, 3시간 이상 초음파 처리하였을 때의 흡수 계수는 2.3을 나타내었다. 그 이후에는 더 이상의 증가는 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 초음파 처리에 의해 겔화반응이 촉진되어 중합체들의 크기가 증가하면서 흡수계수가 증가하며, 또한 이들 중합체들의 이차결합이 파괴되면서 따로 떨어져 분산되는데, 이 두 가지 작용이 균형을 이루어 일정한 흡수계수가 유지된다고 생각된다.

Fig. 2는 초음파 처리 유무에 따른 졸을 사용하여 제조된 BST 박막을 열처리 온도에 따른 상 생성 변화를 XRD로 관찰한 결과이다. 초음파 처리하지 않은 졸로 제조된 박막의 경우, 500°C에서는 ITO 피크만 관찰되며 아직

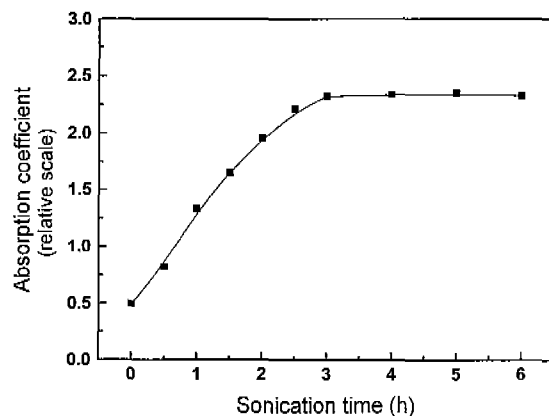


Fig. 1. Optical absorption coefficients of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  sol as a function of sonication time.

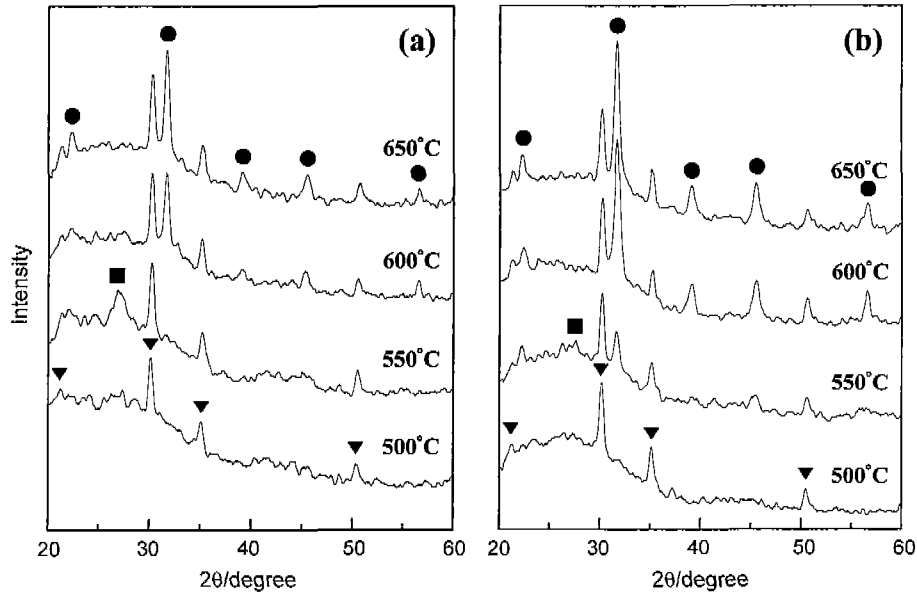


Fig. 2. XRD patterns of BST films prepared from (a) untreated and (b) sonicated sol; ● perovskite, ▼ ITO, ■ secondary phase.

결정화가 시작되지 않았음을 알 수 있다. 550°C에서 열처리한 시편의 경우에는 500°C에서와 같이 BST의 결정화가 일어나지는 않았지만 27° 부근에서 넓은 피크가 나타났다. Wu[9] 등에 의하면 BST 박막의 제조시 27° 부근에서 탄소와 결합한 이차상이 나타났으며 열처리 시간을 길게 할 경우 이러한 이차상이 사라졌고, 열처리 온도를 높이면 이차상이 사라져 열처리 시간을 단축시킬 수 있었다고 한다. 600°C에서는 이러한 이차상의 피크가 훨씬 낮아졌고 perovskite상의 피크 또한 나타나기 시작했다. 650°C에서는 perovskite상이 증가했음을 알 수 있다. 초음파 처리한 졸로 제조된 박막의 경우, 500°C에서는 perovskite상 이차상 어느 것도 관찰되지 않았다. 550°C에서 열처리한 시편의 경우, 초음파 처리하지 않은 졸로 제조한 경우와 달리 perovskite상의 피크가 나타나기 시작했으며, 초음파 처리 되지 않은 경우보다 이차상의 회절강도가 훨씬 낮았다. 이러한 결과는 초음파에 의해 겔화반응이 촉진됨으로써 그만큼 perovskite상 생성 속도가 빨라진 것이 주요 원인인 것으로 생각된다. 600°C와 650°C에서는 온도의 증가에 따라 피크의 강도가 증가했으며 초음파 처리하지 않은 경우보다 상대적으로 피크 강도가 증가했음을 알 수 있었다. 그러나, 열처리 온도가 700°C 이상이 되면 ITO-coated glass 기판이 열응력에 의해 휘어져 버리고 온도가 더욱 증가하면 박막표면에 crack이 관찰되었다. 따라서, ITO-coated glass 기판의 경우, 이 이상의 온도에서는 사용이 부적합하며 이보다 낮은 온도에서 결정화가 이루어져야 할

필요가 있다. 위의 결과로부터, 초음파 처리에 의해 박막의 결정화 온도를 낮출 수 있었으며 같은 열처리 온도의 초음파 처리되지 않은 경우에 비해 perovskite상이 더 우세하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 초음파 처리되지 않은 졸로 제조된 BST 박막을 30분 동안 500, 550, 600, 650°C로 열처리한 시편의 SEM 사진이다. (a)와 (b)는 박막이 아직 비정질 상태인 것으로 보인다. 위의 XRD 결과, 550°C에서 나타난 이차상은 SEM 사진에서는 관찰할 수 없었다. 이는 이차상의 크기가 너무 작기 때문으로 여겨진다. (c)에서는 결정화가 시작되어 결정립이 생성된 것을 볼 수 있으며 (d)에서는 결정립이 좀 더 크게 성장한 것을 관찰할 수 있다. 그러나, (c)와 (d)에서 결정립이 증가함에 따라 표면이 더욱 거칠어진 것을 볼 수 있었다. Fig. 4는 초음파 처리된 졸로 제조된 박막을 각각의 온도에서 30분간 열처리한 BST 박막의 SEM 사진이다. 초음파 처리되지 않은 졸로 550°C에서 열처리된 박막의 경우와 달리 (b)의 경우에는 결정립이 생성되기 시작하였다. 따라서, XRD 결과와 마찬가지로 초음파 처리를 통해 perovskite상 생성온도를 낮출 수 있다는 것을 알 수 있었다. (c)와 (d)에서는 온도가 증가할수록 생성된 결정립의 크기가 더욱 증가함을 볼 수 있다. 그리고 초음파 처리되지 않은 졸로 제조된 박막의 미세구조와 비교해 볼 때 입자크기가 매우 균일하며 표면 평활도도 좋아졌음을 알 수 있다.

Fig. 5는 박막의 표면 거칠기를 정확히 알아보기 위해

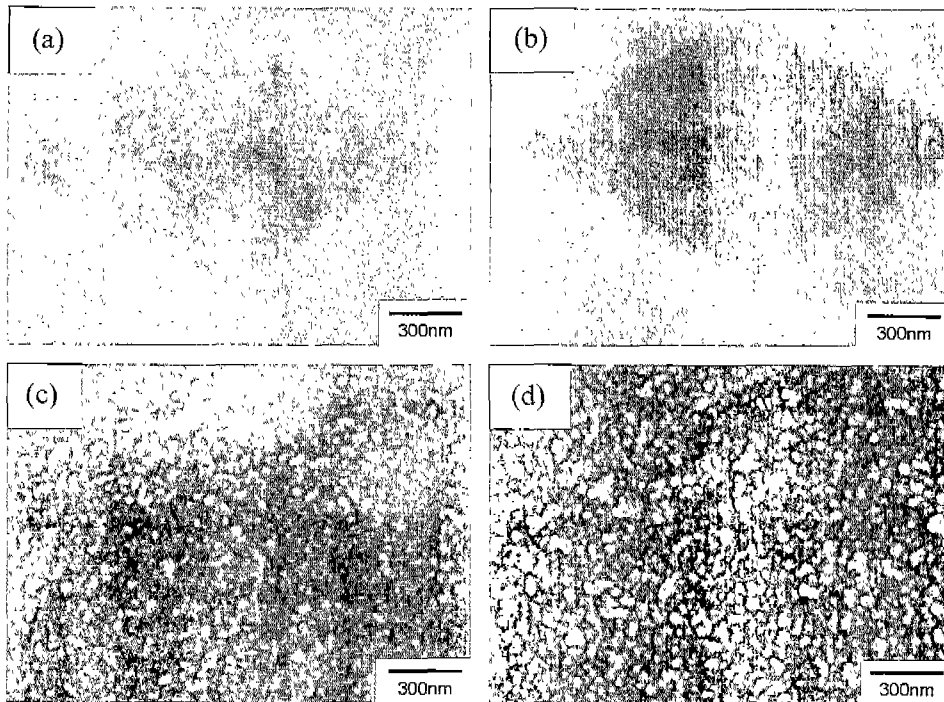


Fig. 3. SEM photographs of BST films prepared from untreated sol, after heat-treatments at (a) 500, (b) 550, (c) 600 and (d) 650°C for 30 min.

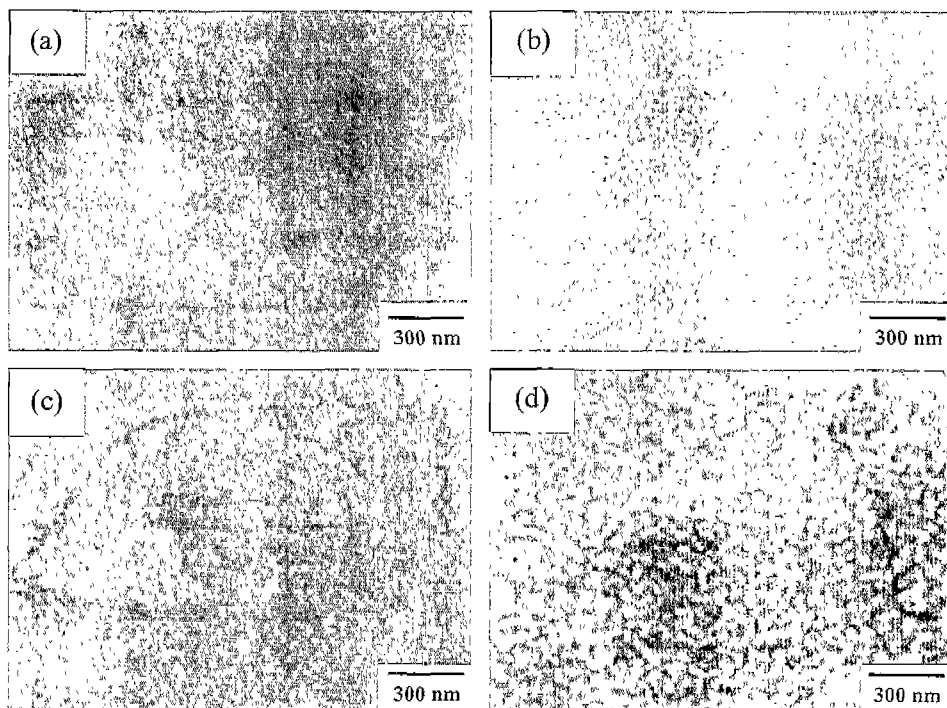


Fig. 4. SEM photographs of BST films prepared from sonicated sol, after heat-treatments at (a) 500, (b) 550, (c) 600 and (d) 650°C for 30 min.

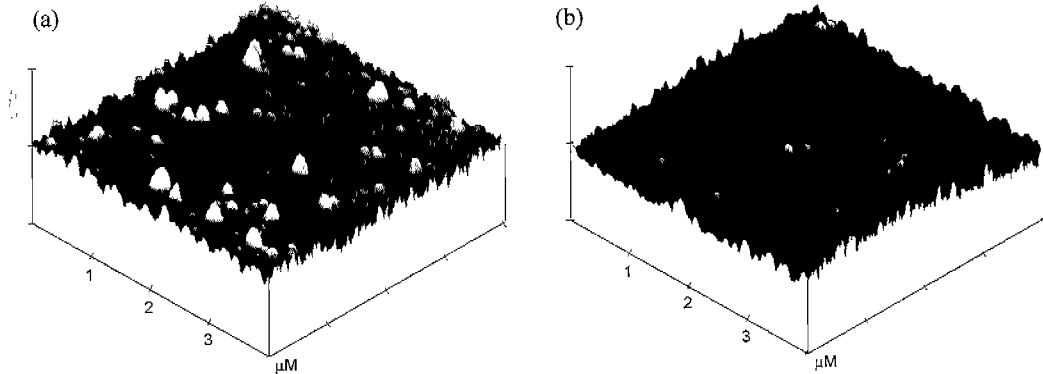


Fig. 5. AFM images of BST films prepared from (a) untreated and (b) sonicated sol, after heat-treatments at 650°C for 30 min.

초음파 처리된 졸로 제조된 박막과 초음파 처리되지 않은 졸로 제조된 박막을 각각 650°C에서 30분간 열처리한 시편의 AFM 분석 결과이다. 이 결과를 토대로 계산되어진 각각의 표면 평균 거칠기는 초음파 처리되지 않은 경우가 8.4 nm였고, 초음파 처리된 경우가 5.6 nm로 더 낮은 값을 나타내었다. SEM 분석과 AFM 분석 결과, 초음파의 에너지가 서로 얽힌 중합체들을 분산시켜 졸의 균일화를 이루었고 이 균일한 졸로 기판위에 균일한 겔을 형성함으로써 박막 표면의 평활도가 증가하여 거칠기를 낮추었다고 생각된다.

Fig. 6은 BST 박막의 투광성을 UV-VIS-NIR spectrophotometry로 측정된 결과를 나타내었다. 투과율 측정시 대기를 reference로 하여 측정하였으며, 이 때 측정된 투과율의 값은 ITO-coated glass 기판과 그 위에 증착된 박막의 이중구조의 투과율에 해당하는 값이다. (a)와 (b)는 각각 초음파 처리되지 않은 경우와 처리된 경우이다. (b)의 경우

가 (a)의 경우보다 투광성이 더 높게 나타났으며, 박막 표면에서 반사된 빛과 기판 표면에 반사된 빛이 서로 간섭하여 나타나는 현상인 oscillation의 경우, 초음파 처리된 박막의 oscillation 진폭이 더 증가한 것을 알 수 있었다. 투광성이 더 높게 나타난 것은 초음파 처리를 통해 입자들의 치밀화와 규칙성의 증가로 산란이 덜 일어났기 때문이며, oscillation의 진폭이 더 증가한 것은 표면 거칠기의 감소와 박막 내부의 균일화와 치밀화 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 650°C에서 30분간 열처리한 박막을 사용하여 상온에서 1 kHz~1 MHz까지 주파수 변화에 따른 유전상수 값과 유전손실 값을 측정된 것이다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 급격히 감소하고 유전손실은 증가함을 볼 수 있었는데 이러한 유전율의 주파수 의존성은 분극기구와 밀접하게 연관되어 있다. 유전체에 교류전기장을 인가하면 전기장의 방향에 따라 유전분극이 바뀌고 주파수가 증가하면 유전분극이 바뀐다. 주파수가 증가하면 유전분극이 전기

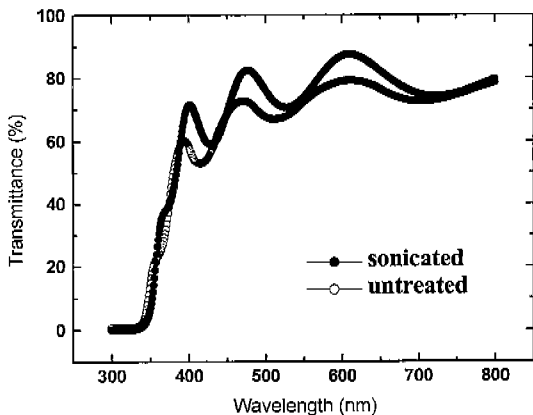


Fig. 6. Optical transmittance of BST films from untreated and sonicated sol.

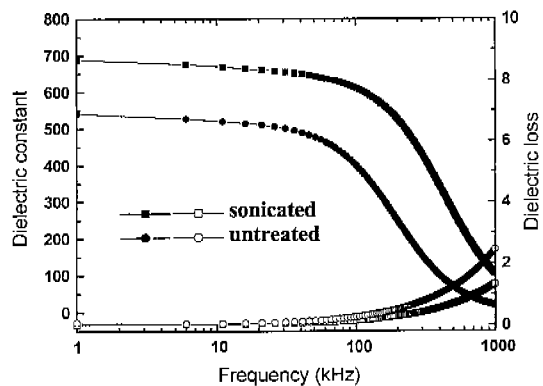


Fig. 7. Frequency dependence of relative dielectric constant and dielectric loss of BST films prepared from untreated and sonicated sol.

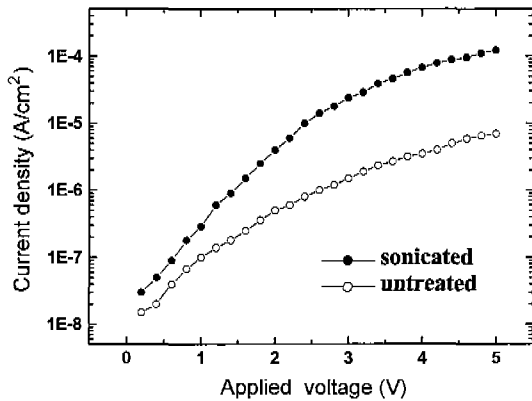


Fig. 8. Current density of BST films prepared from untreated and sonicated sol.

장의 변화를 따라가지 못하여 비유전율이 감소하고 유전손실이 발생하게 된다. 10 kHz까지의 주파수에 따른 유전상수의 감소는 계면분극효과(interfacial polarization effect) 때문으로 알려져 있고, 10~104 kHz까지의 주파수에서는 쌍극자들의 배향에 의한 배향 분극이 비유전율에 기여하는 것으로 알려져 있다[10]. 그리고, 유전상수와 유전손실의 급격한 변화는 ITO 하부 전극과 BST 박막과의 좋지 않은 contact와 잔류 공극의 영향으로 인한 계면 특성의 저하 때문인 것으로 생각된다. 1 kHz에서의 측정결과, 초음파 처리된 경우 유전상수는 689이고 유전손실은 0.0179를 나타내었고, 처리되지 않은 경우는 541, 0.0807를 나타내었다. 초음파 처리에 의한 이러한 유전성질의 향상은 균일한 줄에 의한 박막이 내부상태가 더 균일하며 반응성의 증가에 따라 결정화와 치밀화가 더 촉진되었고, 박막의 표면 거칠기를 낮추어 전극 증착시 전극과 박막사이의 양호한 접촉상태를 유지할 수 있었기 때문이라고 생각된다.

Fig. 8은 BST 박막의 전압-누설전류 특성을 나타내었다. 초음파 처리된 박막(b)의 경우가 그렇지 않은 박막(a)의 경우보다 높은 전압 범위까지 안정된 누설전류 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. +3 V에서 측정된 누설전류는 (a)의 경우가  $2.4 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, (b)의 경우가  $1.5 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>였다. 이러한 누설전류의 감소는 초음파 처리된 졸로 제조된 박막의 경우, 같은 열처리 조건에서 반응속도가 증가하여 결정립이 더 치밀하며, 그에 따라 누설전류의 용이한 경로로 작용할 수 있는 결정립계의 파괴감소가 한 원인이 된 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

박막제조 시 용액에 초음파 처리효과를 알아보기 위하여

초음파 처리 유무에 따른 용액으로 (Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> 박막을 spin-coating법을 사용하여 ITO-coated glass 기판위에 제조하였다. XRD 측정결과, 초음파 처리되지 않은 용액으로 제조된 박막은 550°C에서 이차상이 나타나고 600°C 이상에서 perovskite 상이 생성 되기 시작한 반면, 초음파 처리된 용액으로 제조한 박막의 경우는 550°C에서부터 perovskite상이 나타나고 보다 낮은 열처리 온도에서 높은 결정성을 나타내었다. 초음파 처리를 통해, 박막의 미세구조는 보다 균일하고 치밀하게 되었으며 표면 거칠기는 더 낮아졌다. 그리고 박막의 투광도가 더 높아졌으며 oscillation의 진폭 또한 증가되었다. 1 kHz에서 초음파 처리하지 않은 박막과 처리한 박막의 유전상수 및 유전 손실은 각각 541, 0.0807와 689, 0.0179로 나타났으며, +3 V에서의 누설전류도 각각  $2.4 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>와  $1.5 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>로 초음파 처리에 의하여 전기적 특성이 더 우수해졌음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 경북대학교의 연구비에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] C.S. Hwang, (Br,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films for Ultra Large Scale Dynamic Random Access Memory. A Review on the Process Integration, Mater. Sci. Eng. B56 (1998) 178.
- [2] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikama and K. Sato, Dielectric Properties of (Ba,Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by RF Sputtering for Dynamic Random Access Memory Application, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5187.
- [3] D. C. Yoo and J. Y. Lee, Superlattice Formation of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Prepared by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, Mater. Lett. 47 (2001) 258.
- [4] P. Bhattacharya, T. Komeda, K.H. Park and Y. Nishioka, Comparative Study of Amorphous and Crystalline (Br,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films Deposited by Laser Ablation, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 4103.
- [5] S.I. Jang and H.M. Jang, Structure and Electrical Properties of Boron-Added (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films Fabricated by the Sol-gel Method, Thin Solid Films 330 (1998) 89.
- [6] T.J. Mason, Practical Sonochemistry (Ellis Horwood Limited, 1991) p. 17.
- [7] J. Zarzycki, Ultrastructure Processing of Advanced Materials (John Wiley & Sons Inc., 1992) p. 135.

- [ 8 ] J. Zarzycki and L. Esquivias, Sonogels: An Alternative method in Sol-Gel Processing, Third International Conference in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glassed and Composite Session III, San Diego (1987).
- [ 9 ] D. Wu, A. Li, H. Ling, X. Yin, C. Ge, M. Wang and N. Ming, Preparation of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  Thin Films by Sol-Gel Method with Rapid Thermal Annealing, *Appl. Surf. Sci.* 165 (2000) 309.
- [10] S.K. Dey and J.J. Lee, Cubic Paraelectric (nonferroelectric) Perovskite PLT Thin Films with high Permittivity for ULSI DEAM's and Decoupling Capacitors, *IEEE Transactions on Electron Devices* 39 (1992) 1607.