

Sol-Gel 방법에 의한 BST 박막의 표면 및 전기적 특성

The Surface and Electrical Properties of BST Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

홍경진*, 조재철**

(Hong Kyung-Jin* and Cho Jae-Cheol**)

Abstract

Recently, thin film capacitors of high dielectric constant and low leakage current are applied to integrated devices. In this study, (Ba, Sr)TiO₃ (BST) thin films for low cost were prepared by Sol-Gel method. BST solution was spin-coated on Pt/SiO₂/Si substrate at 4,000 rpm for 10 seconds. Coating process was repeated 3 times and then sintered at 700 °C for 30 minutes. Structural and electrical characteristics of each specimen were analyzed by TG-DTA, SEM, fractal phenomenon, voltage-current and dielectric factor. Thickness of BST ceramics thin films are about 2,600~2,800 Å at depositing 3 times. Dielectric constant of thin films was decreased in 1 kHz~1 MHz. Dielectric constant and loss to frequency were 250 and 0.02 in (Ba_{0.7} Sr_{0.3})TiO₃ (BST3). Leakage current of BST3 was 10⁻⁹~10⁻¹¹ A under 3 V.

Key Words : High dielectric factor, Leakage current, Sol-Gel method, Spin-coating, Fractal phenomenon

1. 서 론

최근 반도체 산업이 발달하면서 소자의 고집적화가 이루어지고 있다. 페로브스카이트 구조의 강유전체를 이용하여 연구되고 있는 반도체 박막 커패시터는 높은 유전특성과 낮은 누설전류 특성이 요구되어지고 있다[1]. 이러한 박막 커패시터는 높은 유전특성을 갖는 Pb(Zr,Ti)O₃, BaTiO₃[2] 및 SrTiO₃[3] 등의 복합 산화물을 이용하여 연구되고 있다. 강유전체 박막에 대한 연구는 BaTiO₃와 PZT

등과 같은 페로브스카이트 구조를 가진 물질이 개발되면서 시작되었다.

Pb(Zr,Ti)O₃을 이용한 박막 커패시터는 유전율이 높지만 누설전류가 크고 피로현상 및 환경유해 물질인 Pb 성분을 가지고 있다. 그러나 (Ba, Sr)TiO₃을 이용한 박막 커패시터는 비교적 유전특성 및 절연특성이 우수하며 낮은 누설전류 특성을 나타낸다.

강유전체 박막에 대한 다양한 제조 방법은 MOD[4], Sputtering[5], Laser ablation[6] 및 Sol-Gel법[7-10] 등을 이용하여 연구되고 있다. 이와 같은 방법 중에서 Sol-Gel법은 대규모의 증착장치나 고가의 진공장치 등이 필요하지 않는 장점이 있으며, 또한 균일한 조성의 박막 제조도 가능하다.

본 연구에서는 소자 집적화의 가격 절감을 위해 Sol-Gel법으로 (Ba, Sr)TiO₃ 박막 커패시터를 제작

* : 광주대학교 컴퓨터전자통신공학부
(광주광역시 남구 진월동 광주대학교,
Fax : 062-670-2191
E-mail : tronichkj@kwangju.ac.kr)

** : 초당대학교 전자공학과
(전남 무안군 무안을 성남리)

2001년 9월 29접수, 2001년 11월 12일 1차 심사 완료
2002년 3월 12일 최종 심사 완료

하여 구조적 및 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 시료제작

(Ba, Sr)TiO₃ 박막 커패시터를 제조하기 위하여 사용된 출발원료는 Ba acetate와 Sr acetate를 사용하였다. Ba acetate와 Sr acetate를 용해시키기 위하여 촉매는 acetic acid를 사용하였다.

TiO₂는 diisopropoxide로 용해시키는 과정에서 공기와 반응이 일어나기 때문에 acetylacetonate에 용해되어 있는 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)를 사용하였다. 각 시료는 (Ba_xSr_{1-x})TiO₃의 조성식에 의하여 몰 비(0.7 ≤ x ≤ 0.9)로 코팅 용액을 제조하였다. 몰 비에 따른 시료의 조성비는 Table 1과 같다.

Ba acetate와 Sr acetate를 acetic acid에 용해시킨 후 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)를 각 조성에 맞게 혼합시켜 코팅 용액을 제조하였다. 제조된 용액의 점도를 맞추기 위해 iso-propyl alcohol을 이용하였다. 박막 커패시터 표면의 균일한 코팅과 입자의 분포도를 제어하기 위하여 용액은 pH 2~3으로 하였다.

BST 박막은 Table 1의 조성비에 따라 spin coating법으로 증착하였다. BST 박막 커패시터를 제조하기 위하여 Pt/SiO₂/Si 기판 위에 Sol-Gel법으로 제조된 BST 용액을 10 sec 동안 4,000 rpm으로 증착하였다. 그림 1은 제조된 BST 박막커패시터의 구조이다.

증착된 BST 박막 커패시터는 BST 용액이 증합 과정에서 발생하는 크랙의 형성을 방지하기 위하여 증합 과정보다 증발 속도가 빠른 hot plate를 이용하여 단기 건조시켰다. 이러한 증착과 건조를 3회 반복한 후, BST 박막 커패시터는 승온 및 하강 속도를 6 °C/min 로 하여 700 °C 에서

30 min 동안 열처리를 하였다. 열처리된 BST 박막 커패시터의 전기적 특성을 고찰하기 위하여 상부전극은 실크 스크린법으로 은전극을 페이스트하여 300 °C 에서 30분간 열처리하여 ohmic 접촉이 되도록 하였다.

2.2 측정

BST 박막 커패시터 표면에서 증착된 BST 용액(Ba, Sr, Ti)의 조성비를 고찰하기 위하여 EDX의 측정 장치(Hitachi S-4700, Japan)를 이용하였다. 또한, BST 용액의 결정화 온도와 BST 용액 내부에 잔류하는 유기물을 제거하기 위하여 TG-DTA(Stanton Redcroft TG-DTA) 분석을 하였다. TG-DTA 분석은 제조된 용액을 건조기에서 80 °C 로 24 hr 동안 건조시킨 후 미세하게 분쇄하였으며 공기 중에서 온도 구배를 10 °C/min 로 하였다.

BST 박막의 두께 및 표면에서의 미세구조는 SEM(Hitachi, Japan)을 이용하여 고찰하였다. BST 박막 커패시터의 표면에서 BST 용액의 증착 균일도와 기공율을 측정하기 위하여 프랙탈 현상을 프로그래밍하여 고찰하였다.

주파수 변화에 따른 유전율과 유전손실(tan δ)을 측정하기 위하여 LCR미터 (PM6306, Fluke, Netherlands)를 이용하였다. 유전율은 실온에서 주파수를 변화시켜 LCR미터에 의해 측정된 정전용량을 식(1)에 대입하여 계산하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} [F] \quad (1)$$

여기서 C, ε₀, ε_r, S, d는 각각 정전용량 F, 유전율(8.854 × 10⁻¹² F/m), 비유전율, 전극의 면적 mm², 시료의 두께 mm 이다.

또한, 박막 커패시터의 누설전류 특성은 매우 중요하기 때문에 전압-전류특성으로 고찰하였다. 전

표 1. BST 박막 커패시터의 조성비.

Table 1. Composition rate of BST thin film capacitors.

| Component Specimen | Ba | Sr | Ti |
|-----------------------|-----|-----|----|
| BST1 | 0.9 | 0.1 | 1 |
| BST2 | 0.8 | 0.2 | 1 |
| BST3 | 0.7 | 0.3 | 1 |

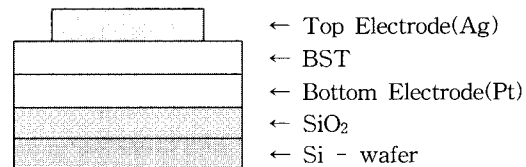


그림 1. BST 박막 커패시터의 구조.
Fig. 1. Structure of BST thin films.

압-전류 특성은 박막에 인가되는 전압을 0~10 V로 증가시키면서 박막의 내부에 흐르는 전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ba, Sr, Ti의 EDX 특성

BST 박막 커패시터 표면에서 BST 용액의 조성비를 고찰하기 위하여 EDX 분석을 하였다. Table 2는 BST1(Ba:Sr=0.9:0.1)과 BST3 (Ba:Sr=0.7:0.3)의 EDX 분석결과이다. EDX 분석 결과에서 BST 박막 커패시터의 BST 용액 조성비 오차는 0.05 이내로 양호하였다.

3.2 BST 박막 커패시터의 TG-DTA 특성

BST 박막 커패시터의 열처리 온도를 결정하기 위하여 TG-DTA 분석을 하였다. 그림 2는 BST 용액의 TG-DTA 분석 결과이다.

100 °C 부근의 흡열 피크와 중량감소는 수분과 acetic acid의 증발에 의한 것이며, 300~400 °C 부근의 발열 피크와 중량감소는 유기물의 연소에 따른 것으로 사료된다. 또한, 600~700 °C 사이의 발열피크는 Gel 상태의 박막이 페로브스카이트의 결정

표 2. BST 용액의 EDX 결과.

Table 2. EDX results of BST coating solution.

| Specimen | Ba | Sr | Ti | Error |
|----------|--------|--------|--------|-------|
| BST1 | 0.5112 | 0.0593 | 0.5276 | 0.04 |
| BST2 | 0.4357 | 0.1205 | 0.5301 | 0.04 |
| BST3 | 0.3782 | 0.1818 | 0.5370 | 0.03 |

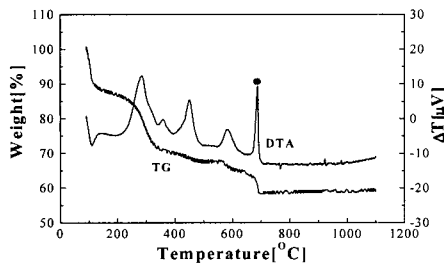


그림 2. BST 용액의 TG-DTA 결과.

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

정화로 진행되는 온도로 사료된다. Gel 내부에 잔류한 물질을 고찰한 Nishide[11] 등은 500 °C 이전에 연소에 따른 발열 peak가 2~3개 정도로 나타난다고 보고하였다. 본 연구에서도, Nishide의 연구결과와 유사하게 500 °C 이전에 3개의 발열 피크가 나타났다. TG-DTA 분석 결과에 의해 BST 박막 커패시터의 건조온도와 열처리 온도는 각각 150 °C 및 700 °C로 하였다.

3.3 BST 박막커패시터의 단면과 표면 특성

BST 박막 커패시터의 표면과 단면 특성을 고찰하기 위하여 SEM 분석을 하였다. 그림 3은 BST 박막 커패시터의 표면과 단면 사진이다. 그림 3에서 Sr의 첨가량이 증가됨에 따라 입자의 크기는 48~50 nm 정도로 입자가 성장하였지만, 기공이 증가됨을 관찰할 수 있었다. 그림 3에서 BST 박막 커패시터의 두께는 2,600~2,800 Å으로 나타났으며, BST3의 입자의 크기와 두께는 각각 50nm 및 2,800 Å이었다.

3.4 프랙탈 현상과 BST 박막의 증착 특성

박막 표면의 입자크기와 박막의 두께를 관찰하는 방법으로는 선형교차기법, 회전분석기, TEM 등을 이용하지만 기공률 및 박막의 코팅정도에 따른 전기적 특성 연구는 미진한 편이다. 입자의 크기를 측정하는 선형교차기법은 측정자의 오차에 따라 정확성의 문제가 발생하게 된다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 SEM에서 얻어진 박막의 표면과 단면사진을 bmp 파일로 변환시킨 후, 프랙탈 현상을 이용한 프로그램을 이용하여 박막 표면에서의 증착정도, 입자의 크기와 기공률을 측정하였다. 그림 4는 BST 박막 커패시터 표면에서 입자의 크기와 기공률 및 증착 특성을 분석하기 위한 프랙탈 프로그램의 흐름도이다.

박막 표면에서 증착정도를 나타내는 프랙탈 차원은 정량적으로 표현할 때 0은 점, 1은 선, 2는 면이다. 프랙탈 차원을 구하는 방법에는 스케일 변환법, 회전반경법, 상관함수법, 거버법 등이 있다 [12].

어떤 스케일에서 측정된 선분의 길이 L_1 , 정방형의 면적 S_1 및 체적 V_1 에 스케일의 단위를 a 배하여 각각의 구하는 선분 L_a , 면적 S_a 및 체적 V_a 의 값은 식(2)와 같이 된다.

$$L_a = \frac{L_1}{a}, \quad S_a = \frac{S_1}{a^2}, \quad V_a = \frac{V_1}{a^3} \quad (2)$$

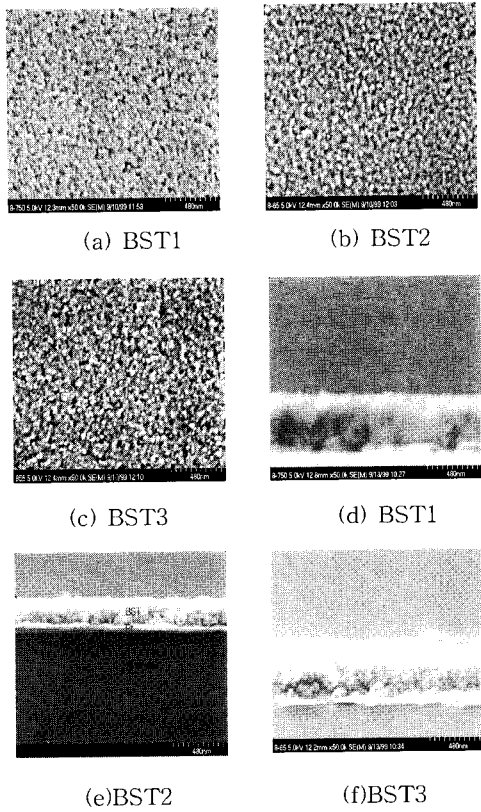


그림 3. BST 박막의 표면사진; 표면사진 (a), (b) 및 (c); 단면사진 (d), (e) 및 (f).

Fig. 3. The SEM images of BST thin films; surface images (a), (b) and (c) and cross section images (d), (e) and (f).

위의 식을 1에서 a 배까지 일반화된 수식으로 작성하면 D 차원 내에 있는 물체에 적용이 가능하다. 커버법을 이용해 D 차원 공간 내부에 있는 패턴의 주변거리를 r 이라 하고, 그 패턴을 D 차원의 입방체로 덮을 때 필요한 입방체의 최소수 $N(r)$ 이라 하면 $N(r) \propto r^{-D}$ 이 성립한다. 여기서 D 가 프랙탈 차원이다. 그러므로 프랙탈 차원 D 는 다음과 같이 표현된다.

$$D = -\frac{\log(N(r))}{\log(r)} \quad (3)$$

그림 5는 BST 박막 커패시터의 프랙탈 차원과 기공율을 측정하기 위한 그림이다. 그림 6은 BST

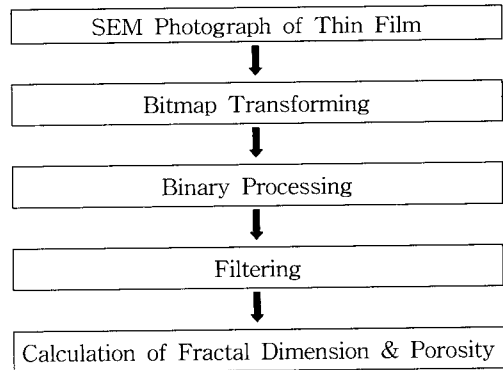


그림 4. 프랙탈 차원 분석을 위한 흐름도.

Fig. 4. Flow-chart of the fractal dimension analysis.

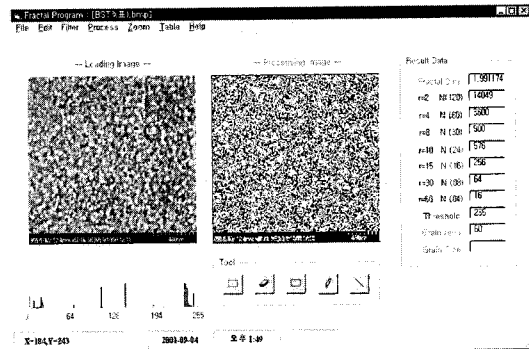


그림 5. BST3의 프랙탈 차원 분석.

Fig. 5. The fractal dimension analysis of BST3.

커패시터의 표면 이미지를 로버슨법으로 윤곽을 추출하여 프랙탈 차원과 기공율로 나타낸 것이다. 각 시료에서 프랙탈 차원은 1.9953~1.9959로서 2에 근접하였다. 프랙탈 차원이 2에 근접한다는 것은 BST 용액이 2차원의 기관 표면에 조밀하게 증착되었음을 의미한다. BST3의 프랙탈 차원은 1.9959, 기공율은 17%로 표면에 BST 용액이 가장 조밀하게 증착되었다. 프랙탈 차원이 높을수록 BST 용액이 기관에 매우 양호하게 증착되었으며, 이때 기공율은 낮았다.

3.5 주파수 변화에 따른 유전율과 유전손실

BST 박막 커패시터의 유전특성을 고찰하기 위하여 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실을

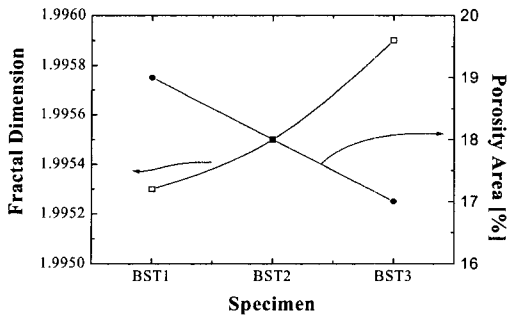


그림 6. BST 박막의 프랙탈 차원과 기공율.
Fig. 6. Fractal dimension and porosity of BST thin films.

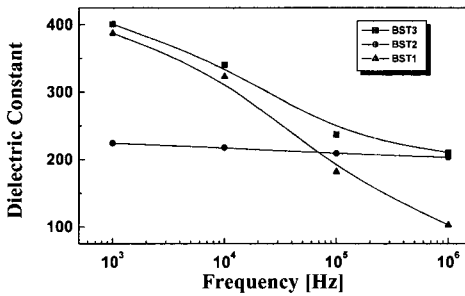


그림 7. BST 박막의 비유전율 특성.
Fig. 7. The dielectric constant of BST thin film vs frequency.

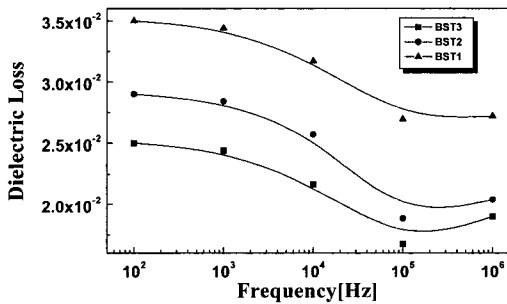


그림 8. BST 박막의 유전손실 특성.
Fig. 8. The dielectric loss of BST thin film vs frequency.

측정하였다. 그림 7과 그림 8은 주파수에 따른 BST 박막 커패시터의 비유전율과 유전손실 특성이다. 주파수가 증가함에 따라 비유전율이 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내고 있다.

BST2와 BST3의 유전율은 측정주파수 100 kHz 에서 각각 210, 250이었다. 주파수의 증가에 따라 비유전율이 감소하는 이유는 결정 입자에 공간전하층이 존재하여 주파수 변화를 따르지 못하기 때문이다.

유전 손실은 주파수가 증가함에 따라 감소하였으나, 고주파 영역에서 유전손실이 증가하였다. 측정주파수 100 kHz 에서 BST3의 유전손실은 0.015이었다. 주파수 변화에 따른 유전특성은 프랙탈 차원과 기공율 특성이 좋은 BST3이 가장 우수하였다.

따라서 주파수 변화에 따른 유전특성은 프랙탈 차원과 기공율에 밀접한 관계가 있다고 사료된다. 이는 고주파 영역에서 유전손실의 증가가 유전체와 전극의 계면저항에 의해서 기인하기 때문이다. 또한, 내부의 기공이 BST 입자와 직렬로 연결되어 BST 박막 전체의 용량이 감소하여 비유전율은 감소되고 유전손실은 증가하기 때문에 박막 표면의 조밀도 및 전극과 박막 표면 경계면의 평활도에 의해 유전손실이 커진다.

3.6 박막 커패시터의 누설전류

BST 박막 커패시터의 표면 조밀도에 따른 누설전류를 고찰하기 위하여 인가전압에 따른 BST 박막 커패시터의 전류 변화를 고찰하였다. 그림 9는 BST 박막 커패시터의 누설전류 특성이다. 인가전압 5V 이상에서는 지수 함수적으로 누설전류가 증가하였다. DRAM에서 요구되는 전기적 특성은 다소 견해의 차이가 있지만, 동작전압 1.5 V 에서 $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 이하의 누설전류도 보고하였다[13]. 또한, 박막 유전체 재료에 사용되는 PZT계는 인가전압 3 V 이하에서 누설전류가 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 스퍼터링법에 의한 BST 박막의 누설전류는 $10^{-9} \sim$

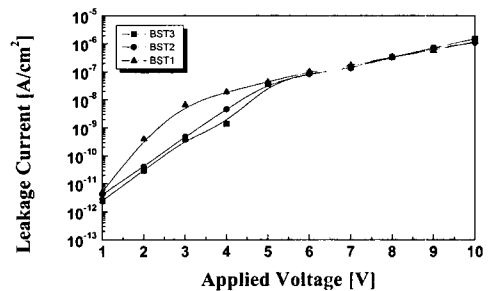


그림 9. 누설전류 특성.
Fig. 9. Leakage current characteristics of BST thin films.

10^{-10} A/cm² 정도로 보고하였다[14].

그림 9에서 누설전류 특성은 5 V 이하에서 BST3가 가장 우수하였다. 이는 프렉탈 차원이 높고 기공률 특성이 우수하여 박막의 증착정도가 가장 양호하기 때문이라 사료된다. 따라서, 누설전류는 내부의 기공과 표면의 평활도에 의해 전계가 기공과 표면의 국부적인 곳에 집중되므로 프렉탈 차원을 이용한 분석의 결과와 밀접한 관계가 있다고 사료된다.

본 실험에서 제조된 BST 박막의 누설전류는 동작전압 이하에서 10^{-10} ~ 10^{-11} A/cm² 이었다.

Sol-Gel법으로 합성된 BST 용액을 스펀코팅법으로 Si/SiO₂/Pt 기판에 증착하여 제조된 BST 박막 커패시터의 누설전류 특성은 유사한 방법으로 제조된 PZT계[15]보다 우수하였다.

4. 결 론

Sol-Gel법을 이용하여 제조한 (Ba Sr)TiO₃ 박막 커패시터는 다음과 같은 특성이었다.

BST 코팅용액의 조성비는 EDX 분석 결과, 각 시료에서 5 % 이내로서 균일하였다. BST 박막의 입자의 크기는 48~50 nm, 박막의 두께는 2,600~2,800 Å 이었다. Sr이 0.3 mol 첨가된 BST3의 입자의 크기는 50 nm, 박막의 두께가 2,800 Å 로 가장 조밀하게 증착되었다. BST 박막 커패시터의 프렉탈 차원은 1.9953~1.9959로 나타났으며 Sr이 0.3 mol 첨가된 BST3의 프렉탈 차원은 1.9959, 기공률은 17 % 로 BST 용액이 가장 조밀하게 증착되었다. 주파수 변화에 따른 유전율을 고찰한 결과, Sr 이 각각 0.2 mol 첨가된 BST2가 주파수 변화에 대하여 안정적인 유전특성을 보였으며, 측정주파수 100 kHz 에서 Sr이 0.3 mol 첨가된 BST3의 유전율과 유전손실이 각각 250, 0.015로서 가장 우수하였다. 인가전압에 따른 누설전류 특성은 1.5 V 이하에서 프렉탈 차원과 기공률이 양호한 BST3이 가장 우수하였다. 본 연구에서 제조된 BST 커패시터는 저가의 반도체용 박막 커패시터의 응용을 위한 기초자료로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

[1] M. Azuma, D. Y. Chen, L. D. McMillan, and C. A. Paz, "A simple unified analytical model for ferroelectric thin film capacitor

and its applications for nonvolatile memory operation", Proc. 9th ISIF, p. 25, 1994.

- [2] T. Yamamoto, K. Urabe, and H. Banno, "BaTiO₃ partial size dependence of ferroelectricity in BaTiO₃ / polymer composite", J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 9B, p. 4272, 1993.
- [3] K. Abe and S. Komatsu, "Dielectric constant and leakage current of epitaxially grown and polycrystalline SrTiO₃ thin films", Ferroelectrics, Vol. 32, No. 9B, p. 4186, 1993.
- [4] Robert Tsu, H. Y. Liu, W. Y. Hsu, Scott Summerfelt, and K. Aoki, "Correlation of Ba_{1-x} SrTiO₃ materials and dielectric properties" Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 361, p. 275, 1995.
- [5] V. A. Alyoshin, E. V. Sviridov, Vi. M. Mukhortov, I. N. Zakharchenko, and V. P. Dudkevich, "Microstructure evolution of epitaxial (Ba, Sr)TiO₃ / (001) MgO thin films", Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 361, p. 501, 1995.
- [6] S. Sengupta, D. P. Vijay, and S. B. Desu, "Investigation of the characteristics of ferroelectric thin films deposited by pulsed laser ablation", Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 361, p. 545, 1995.
- [7] T. Hayashi, N. Ohji, K. Hirohara, T. Hukunaga, and H. Maiwa, "Preparation and Properties of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films by Sol-Gel Process", J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 9B, p. 4092, 1993.
- [8] 이성갑, 이영희, 정장호, 이문기, "Sol-Gel법으로 제조한 (Ba, Sr) TiO₃ 박막의 구조 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 9호, p. 711, 1998.
- [9] 류기원, 이영희, 정장호, 이문기, "Sol-Gel 법으로 제조한 (Ba, Sr) TiO₃ 박막의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 7호, p. 592, 2000.
- [10] 류정선, 강성준, 윤영섭, "ULSI DRAM의 Capacitor 절연막용 BST 박막의 제작과 특성", 전기전자재료학회논문지, 9권, 4호, p. 336,

1996.

- [11] 西出利一, 水上富士夫, “有機物配位子を用いたゾルゲルによるTiO₂ 薄膜の作製と性質”, J. Chem. Soc., p. 1122, 1992.
- [12] 高安秀樹 & 高安美佐子, “フラクタルって何だろう”, ダイヤモンド社, 東京, p. 120, 1990
- [13] 황철성, “고유전율과 박막재료의 ULSI-DRAM에서의 응용현황과 전망”, 요업재료의 과학과 기술, Vol. 9, No. 6, p. 605, 1994.
- [14] T. Horikwa, N. Mikami, H. Ito, Y. Ohno, T. Makita, and K. Sato, “(Ba_{0.75} Sr_{0.25})TiO₃ Films for 256Mbit DRAM”, IEICE Trans. Elec, E77-C(3), 1994.
- [15] Y. M. Kang, J. K. KU, S. BAIK, “Growth of Ferroelectric PLT Thin Films on Various Single Crystal Substrates”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 361, p. 569, 1995.