

논문 16-3-5

## 고용량 캐패시터로의 응용을 위한 (Ba,Bi,Sr)TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 제조 및 특성에 관한 연구

### A Study on the Properties and Fabrication for the (Ba,Bi,Sr)TiO<sub>3</sub> Ceramics for the Application of High Capacitance

이상철\*, 최의선\*, 배선기\*\*, 이영희\*  
(Sang-Chul Lee\*, Eui-Sun Choi\*, Seon-Gi Bae\*\*, and Young-Hie Lee\*)

#### Abstract

The (Ba,Bi,Sr)TiO<sub>3</sub>[BBST] thin films were fabricated on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by RF sputtering method. The effects of Ar/O<sub>2</sub> ratio on the structural and dielectric properties of BBST thin fillms were investigated. Increasing the Ar/O<sub>2</sub> ratio, the intensity of BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> peaks were increased but (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> peak was decreased. In the BBST thin films deposited with condition of Ar/O<sub>2</sub>(90/10) ratio, the composition ratio of the Ba, Bi and Sr atoms were 0.35, 0.25 and 0.4 respectively. The Bi and Ti atoms were diffused into the Pt layers. Increasing the Ar/O<sub>2</sub> ratio, the dielectric constant of the BBST thin films were increased but the dielectric loss of the BBST thin films were decreased. The dielectric constant and dielectric loss of the BBST deposited at 90/10 of Ar/O<sub>2</sub> ratio were 319 and 2.2%, respectively. Increasing the applied voltage, the capacitance of the BBST thin films were decreased.

**Key Words** : (Ba,Bi,Sr)TiO<sub>3</sub>[BBST] Thin films, Ar/O<sub>2</sub> ratio, Structural properties, Dielectric properties

#### 1. 서론

산업사회의 발전에 따라 전자소자는 소형화 및 경량화가 진행되고 있으며, 특히 반도체 분야에서는 기존의 SiO<sub>2</sub>를 대체하기 위한 유전체로서 PZT, PLZT, BaTiO<sub>3</sub>[BT], (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>[BST] 등의 고유전율 세라믹스 재료에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. 이러한 세라믹스 중 BST 세라믹스는 우수한 유전특성과 안정적인 온도 특성을 가지고 있어서 DRAM 등 메모리 소자의 유전체 재료로서 많은 관심을 받았다[4,5]. 하지만 기존에 사용되

던 금속전극에 따른 유전율의 감소 및 누설전류, 피로특성 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점은 박막 내부 및 박막과 전극간의 계면에서 발생하는 산소결함에 의한 것으로 알려져 있으며, 공정상의 식각에 대한 문제점을 야기시키고 있다. 이에 따라 산화물 전극을 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 산화물 전극의 사용은 금속전극에 비해 식각의 문제점은 해결하였으나, 산소결함에 따른 유전특성 및 전기적 특성에 대한 문제점을 가지고 있다[6-8].

따라서 본 연구에서는 금속 전극과의 계면에서 Bi-Ti 층을 형성하여 계면특성을 개선하는 것으로 알려져 있는 Bi를 첨가하여 (Ba<sub>0.3</sub>Bi<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹스 타겟을 제조하였으며, RF sputtering method를 이용하여 (Ba,Bi,Sr)TiO<sub>3</sub>[BBST] 박막을 증착하였다. 이 때 산소비에 따른 박막특성을 조사하기 위해 공정조건 중에 Ar/O<sub>2</sub> 비를 50/50,

\* : 광운대학교 전자재료공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1,  
Fax: 02-915-8084

Corresponding Author : yhlee@daisy.gwu.ac.kr

\*\* : 인천대학교 전기공학과  
2002년 10월 25일 접수, 2002년 12월 24일 1차 심사완료,  
2003년 1월 9일 최종 심사완료.

60/40, 70/30, 80/20, 90/10로 변화시켰으며, 이에 따른 결정 성장 및 계면 특성 등의 구조적 특성과 주파수 및 인가전압에 따른 유전특성을 조사하여 고용량 및 저손실 캐패시터 소자의 유전체 재료 응용가능성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용할 타겟을 제조하기 위하여  $(\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$  벌크 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발원료는  $\text{BaCO}_3$ (순도 99%),  $\text{SrCO}_3$ (순도 98%),  $\text{TiO}_2$ (순도 99%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (순도 99%)를 사용하였다.  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 각각의 몰비( $\text{Ba} : \text{Bi} : \text{Sr} = 0.3 : 0.3 : 0.4$ )로 평량한 후, 분산매로서 에틸알콜과 지르코니아 분을 이용하여 24시간동안 볼밀을 수행하였다. 혼합분쇄한 시료를 100°C 전기오븐에 24시간 동안 건조한 후 3wt%의 PVA를 첨가하여 알루미늄 유발에 넣어 혼합 분쇄하였다. 혼합분쇄한 시료를 100 mesh의 체로 체치기를 하였으며, 원통형 금형( $\Psi=2$  inch)에 넣고 일정압력(0.8 ton)을 가해 성형을 하였다. 성형한 시료를 850°C에서 2시간 하소하여 BBST 타겟을 제조하였으며, 이와 같은 타겟의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

제조한  $(\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$  세라믹스 타겟을 이용하여  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 의 기판 위에 RF sputtering method를 이용하여 BBST 박막을 증착하였다. 증착시 공정조건으로 증착 압력은  $3 \times 10^{-3}$  [Torr]였고, RF Power는 90 W, 증착 시간은 90 [min.]으로 고정하였으며, 산소분압의 조절을 위해  $\text{Ar}/\text{O}_2$  비를 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10으로 변화하였다. 제조한 BBST 박막의 유전특성을 측정하기 위해 thermal evaporator를 이용하여 상부 전극으로 Au를 증착하였고 증착시 상부전극 부분이 되어진 dot( $\phi=1\text{mm}$ )의 메탈마스크를 이용하여 전극을 형성하였으며, 전극 형성 후에 전극과 박막의 밀착을 위해 공기 중에서 600°C, 1시간동안 열처리를 하였다. 각각의 BBST 박막에 증착조건을 표 1에 나타내었다.

$\text{Ar}/\text{O}_2$ 비에 따른 BBST 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해 X-선 회절 분석을 하였으며, 박막의 조성변화는 EDS를 통해 분석하였다. 또한 박막과 하부 전극간의 계면에서의 조성 분석 및 박막의 깊이에 따른 조성을 분석하기 위해 AES 측정을 하였다. 박막의 두께는 spectra

thick 2000[k-mac] 및 AES 분석을 통하여 측정하였으며, 전극 형성된 BBST 박막의 주파수에 따른 유전특성은 Impedance analyzer[HP 4149]를 이용하여 측정한 값과 박막의 두께 값을 이용하여 계산하였다.

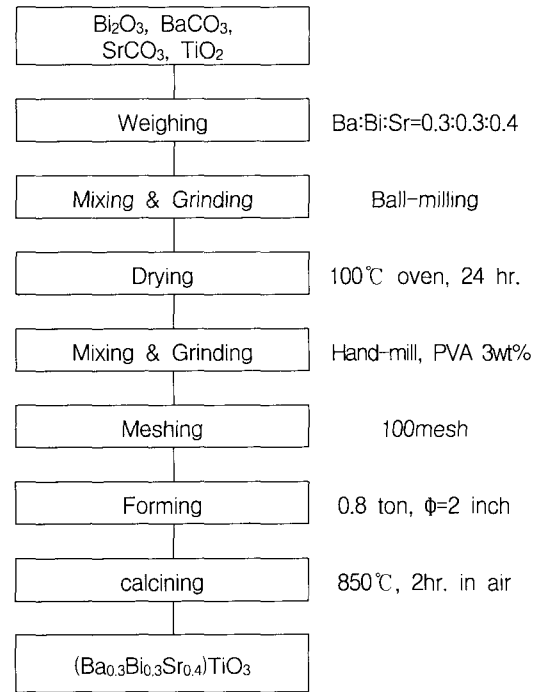


그림 1. BBST 세라믹스 타겟의 제조공정.

Fig. 1. Manufacture process for the target of the BBST ceramics.

표 1. BBST 박막의 증착 조건.

Table 1. The deposition conditions of the BBST thin films.

타겟	$(\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ [bulk]
기판	$\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$
RF Power	90[W]
증착 압력	$3 \times 10^{-3}$ [Torr]
증착시간	90[min.]
$\text{Ar}/\text{O}_2$	50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10
열처리 온도	600 [°C]

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 각각의 Ar/O<sub>2</sub> 비에 따른 BBST 박막의 X 선 회절 분석을 나타내고 있다. 모든 박막에서 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub> 상의 피크가 나타났으며, Ar/O<sub>2</sub> 비가 50/50, 70/30에서 증착한 BBST 박막에서는 (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 상의 피크가 나타났다. 또한 Ar/O<sub>2</sub> 비가 80/20, 90/10에서 증착한 BBST 박막에서는 BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>와 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 상의 피크가 나타났다. 이와같이 높은 산소비에서는 정방정 구조를 가지는 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 상이 형성되었고 높은 회절강도를 나타내었지만, 산소비가 낮아짐에 따라 (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 상은 나타나지 않았으며 정방정구조의 BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>와 사방정구조의 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 상이 나타났다. 이는 낮은 산소비에 따라 (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 상보다는 BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>와 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 상으로 결합과정이 진행되었기 때문으로 생각된다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 90/10에서 증착한 BBST 박막의 경우에는 80/20에서 증착한 BBST 박막에서 보다 BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>와 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 피크가 낮은 회절강도를 가지고 있다. 이는 좀더 낮은 산소비에 따라 BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>와 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 상 형성이 억제되어 나타난 것으로 생각된다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 50/50, 60/40에서 증착한 BBST 박막의 경우에는 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub> 피크 이외의 이차상 피크가 나타났다. 이러한 이차상은 첨가된 Bi에 의한 것이며, 유전특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다.

그림 3은 Ar/O<sub>2</sub> 비가 70/30, 80/20, 90/10에서 증착한 BBST 박막의 EDS 분석 결과이다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 70/30, 80/20에서 증착한 BBST 박막의 조성은 Bi의 조성비가 약간 낮게 나타났다. 하지만, 산소비가 더욱 낮아지는 Ar/O<sub>2</sub> 비가 90/10일 경우에 증착한 BBST 박막에서는 타겟의 조성비와 유사한 조성비를 나타내었다. 일반적으로 RF Sputtering method에서 비중이 높거나 원자결합력이 높은 원소에서 스퍼터링 되기 위해서는 보다 높은 Ar 이온의 운동에너지가 요구되며, Ar/O<sub>2</sub>비에서 산소비가 높은 경우에는 산소비가 낮은 경우에 비해 Ar 이온의 운동에너지는 낮은 에너지를 가지게 된다. 따라서 높은 산소비에서 Bi 원자의 조성비가 낮은 것은 Ba, Sr, Ti 원자에 비해 비중이 높은 Bi 원자가 높은 산소비에 따라 다른 원자들 보다 적게 스퍼터링 되어 나타난 현상으로 생각된다[9]. Ar/O<sub>2</sub>가 90/10에서 증착한 BBST 박막의 경우에 Ba/Bi/Sr의 조성비는 0.35/0.25/0.4를 나타내었다.

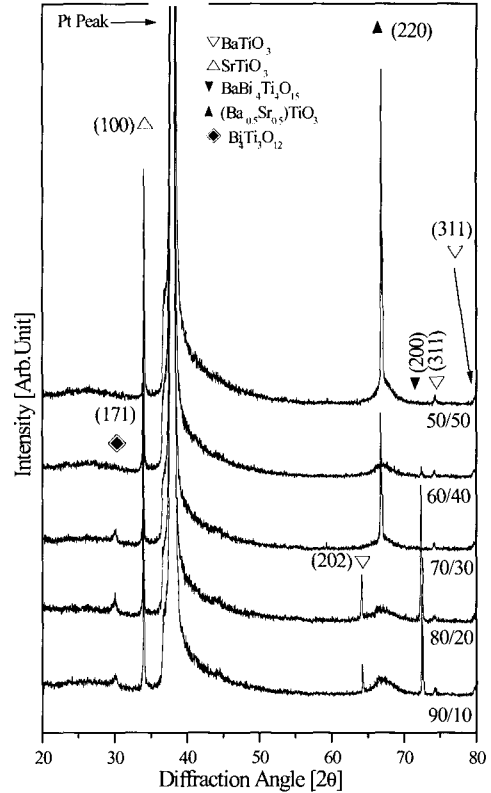
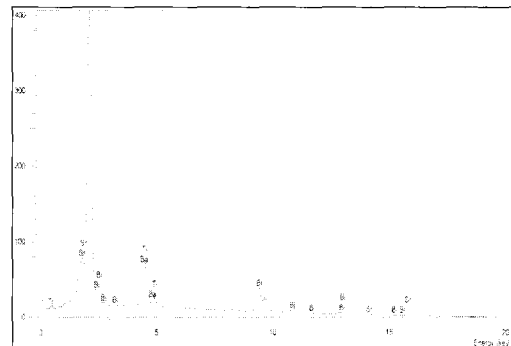


그림 2. Ar/O<sub>2</sub> 비에 따른 BBST 박막의 X 선 회절모양.

Fig. 2. XRD patterns of the BBST thin films with the Ar/O<sub>2</sub> ratio.

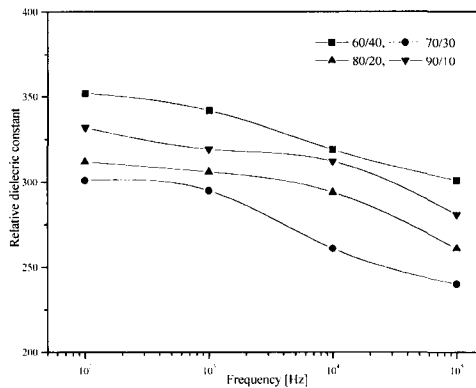


(a) Ar/O<sub>2</sub>=70/30

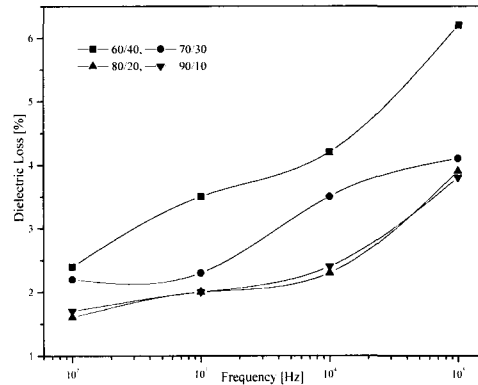


그림 5는 Ar/O<sub>2</sub> 비 및 주파수에 따른 BBST 박막의 유전상수 및 유전손실을 나타내고 있다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 50/50의 경우에는 유전손실이 신뢰성 범위를 넘는 큰 값이 나타나서 그림 5에는 나타나지 않았다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 60/40에서 증착한 BBST 박막을 제외한 모든 BBST 박막에서 산소비가 낮아짐에 따라서 유전상수는 증가하였으며, 모든 BBST 박막에서 주파수에 따라 유전상수는 감소하였다. 이것은 산소비가 감소하므로 해서 박막 내부에 산소를 통해서 생성되는 기공의 감소 및 정방정 구조의 BaTiO<sub>3</sub>, BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>와 사방정구조의 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 상의 형성으로 보다 치밀한 결정 구조가 형성되었기 때문으로 생각된다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 60/40으로 증착한 BBST 박막의 경우 1kHz에서 342.12의 높은 유전상수 값을 나타내었으나 상대적으로 높은 유전손실을 나타내었다. 이러한 현상은 높은 유전상수를 가지는 BaTiO<sub>3</sub> 및 SrTiO<sub>3</sub> 상에 의한 것이지만, 박막내부에 존재하는 Bi와 결합한 이차상 및 Bi-Pt 상에 의해 상대적으로 높은 유전손실을 나타낸 것으로 생각된다.

산소비의 감소 및 주파수의 증가에 따라 유전손실은 2~4% 이내에서 안정적인 유전특성을 나타내었다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 90/10에서 증착한 BBST 박막의 경우 가장 낮은 유전손실 값을 나타내었으며, 이것은 박막과 하부전극간의 계면에서 형성된 Bi-Ti 층이 Bi, Ba, Sr, Ti 원자들이 하부전극으로 확산하는 것을 방지하여 산소결합에 의한 유전손실을 줄였기 때문으로 생각된다.



(a) 유전상수  
(a) Relative dielectric constant

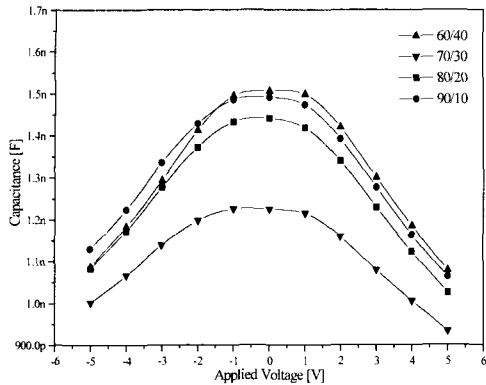


(b) 유전손실  
(b) Dielectric Loss

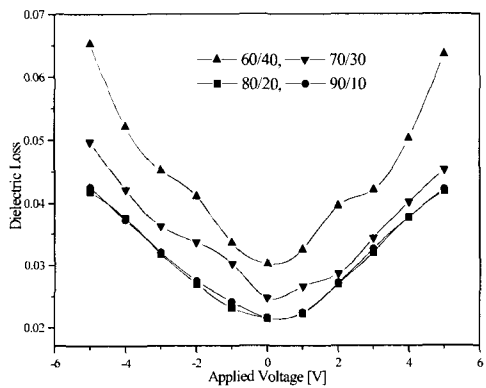
그림 5. Ar/O<sub>2</sub> 비와 주파수에 따른 BBST 박막의 유전상수 및 유전손실.  
(a) 유전상수 (b) 유전손실

Fig. 5. The dielectric constant and dielectric loss of the BBST thin films with the Ar/O<sub>2</sub> ratio and frequency (a) Relative dielectric constant (b) Dielectric Loss.

그림 6은 Ar/O<sub>2</sub> 비 및 인가전압에 따른 BBST 박막의 캐패시턴스 및 유전손실 값을 나타내고 있다. 각각의 Ar/O<sub>2</sub> 비에 따라 증착한 BBST 박막에서는 인가전압에 따라 캐패시턴스의 큰 변화는 발생하지 않았으며, Ar/O<sub>2</sub> 비가 70/30에서 증착한 BBST 박막이 가장 낮은 캐패시턴스를 나타내었다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 60/40에서 증착한 BBST 박막은 가장 큰 캐패시턴스 값을 나타내었으나, 유전손실에서 인가전압의 증가에 따라 가장 큰 증가를 나타내었다. 이것은 XRD 분석에서 보았듯이 큰 캐패시턴스 값은 BaTiO<sub>3</sub> 및 SrTiO<sub>3</sub> 상이 가지는 높은 유전상수값에 의한 것이거나 Bi에 의한 이차상과 Pt-Bi 상에 의해 높은 유전손실값이 나타난 것으로 생각된다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 80/20, 90/10에서 증착한 BBST 박막의 경우에는 큰 차이를 나타내지 않았으며, 전압이 증가함에 따라 캐패시턴스가 감소하는 전형적인 상유전상의 C-V 특성을 나타내었다. 또한 유전손실에서는 2~4%의 안정적인 유전손실을 나타내었다.



(a) 캐패시턴스  
(a) Capacitance



(b) 유전손실  
(b) Dielectric Loss

그림 6. Ar/O<sub>2</sub> 비와 인가전압에 따른 BBST 박막의 유전상수 및 유전손실.

(a) 캐패시턴스 (b) 유전손실

Fig. 6. The dielectric constant and dielectric loss of the BBST thin films with the Ar/O<sub>2</sub> ratio and applied voltage.

(a) Capacitance (b) Dielectric Loss

#### 4. 결론

본 연구에서는 일반소성법으로 BBST 타겟을 제조하고, 제조한 타겟을 이용하여 RF Sputtering method

를 이용하여 BBST 박막을 Ar/O<sub>2</sub> 비를 달리하여 제작한 후, 구조 및 유전특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소비가 낮아짐에 따라 BBST 박막에서는 정방구조의 BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>와 사방정구조의 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 상이 나타났다.
2. Ar/O<sub>2</sub> 비가 90/10에서 증착한 BBST 박막에서의 Ba/Sr/Bi의 조성비가 각각 0.35/0.4/0.25 이었다.
3. BBST 박막 내에서 Ba, Sr, Ti의 조성은 거의 일정하였으며, Bi와 Ti의 경우에는 Pt 층내로 확산되었다.
4. 산소비의 감소에 따라 유전상수는 다소 증가하였으며, 유전손실은 2~4%의 안정적인 유전특성을 나타내었다. Ar/O<sub>2</sub> 비가 90/10에서 증착한 BBST 박막의 경우 1㎐에서는 319 이었으며, 유전손실은 2.2% 이었다.

이상의 결과에서 Bi를 첨가한 BBST 박막은 산소비의 감소에 따라 우수한 구조적 특성 및 고유전율, 안정적인 유전손실 등의 유전특성을 나타내었다. 특히 Ar/O<sub>2</sub> 비가 90/10일때 증착한 BBST 박막에서는 높은 유전상수와 안정적인 유전손실을 나타내었으며, 고용량·저손실의 캐패시터 및 메모리 소자의 유전체 박막으로서 응용가능성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2001년도 기초전력 자유제안과제연구비 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사합니다.

#### 참고 문헌

- [1] A. F. Tasch Jr and L. H. Parker, "Memory Cell, and Technology Issues for 64- and 256-Mbit One-Transistor Cell MOS DRAMs", Proceedings of the IEEE, Vol. 77, No. 3, p. 314, 1989.
- [2] W. P. Noble and D. E. Kotecki, "Fundamental Limitations on DRAM Storage Capacitors", IEEE Circuit and Devices Magazine, p. 45, 1985.
- [3] 류기원, 정장호, 이문기, 이영희, "RF Sputtering을 이용한 차세대 유전체 박막용 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 박막의 제조 및 전기적 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 12권, 3호, p.

- 254, 1999.
- [4] M. A. Robert, E. Jones, and Peir Chu, "Electrical characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrated Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, p. 109, 1992.
  - [5] 이문기, 정장호, 이성갑, 이영희, "Sol-Gel 법으로 제조한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 구조 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 9호, p. 711, 1998.
  - [6] L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information Writing Mechanism in Thin Film MFIS Structures, Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, p. 239, 1993.
  - [7] Yoichi Miyasaka, "High Dielectric (Ba,Sr) TiO<sub>3</sub> Thin Films for ULSI DRAM Application", Extended Abstracts of 1995 International Conference on Solid State Device and Materials, p. 506, 1995.
  - [8] 신승창, 이문기, 정장호, 배선기, 이영희, "Ar/O<sub>2</sub> 비에 따른 BST 박막의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 5호, p. 435, 1999.
  - [9] D. A. Glocker and S I. Shah, "HANDBOOK OF THIN FILM PROCESS TECHNOLOGY", Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, p. A3. 1, 1995.