

스핀코팅법에 의한 $(\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 박막의 유전 특성에 관한 연구

The Dielectric Characteristics of $(\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ Thin Films by the Spin-Coating method.

기현철* 전남대학교 전기공학과
장동환* 전남대학교 전기공학과
홍경진* 전남대학교 전기공학과
오수홍** 광주 기능대학 전기과
김태성* 전남대학교 전기공학과

Abstract

Recently, the ceramics of high permittivity are applied to DRAM and FRAM. In this study, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) ceramics thin films were prepared by Sol-Gel method. BST solution was made and spin-coated on Pt/SiO₂/Si substrate at 4000 [rpm] for 10 seconds. Coated specimens were dried at 150[°C] for 5 minutes. 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 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃. The property of leakage current as the relation between the current and the voltage was that change of the leakage current was stable when the applied voltage was 0~3[V].

1. 서론

반도체 산업이 발달하고, 반도체 기술을 대표 하는 최첨단 제품인 DRAM 소자의 발전 및 연구를 통하여 고집적화가 이루어짐에 따라 페르보스 카이트 구조의 고유전율 박막 캐패시터에 대한 연구가 요구되어지고 있다. 이러한 고유전율 박막 캐패시터의 재료로는 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 등이 연구되어 지고 있다.

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 는 고유전율을 가지고 있으며, 자발 분극이 크다는 장점을 가지고 있다. 하지만 누설 전류가 크며, 항전계가 크지만, 누설전류가 크고 환경유해 물질인 Pb성분을 가지고 있다.

이와 반면, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 는 비교적 유전율이 크고, 유전 특성 및 절연특성이 우수하여 낮은 누설

전류를 가지고 있다.

강유전체 박막 제조하는 공정방법에는 MOCVD, sputter, laser ablation, Sol-Gel법 등을 들 수 있다.¹⁾

Sol-Gel법은 대규모의 증착 장치나 고가의 진공장치등이 필요하지 않으면서도 복잡한 조성의 박막을 비교적 쉽게 얻을 수 있으며, 넓은 면적에 균일한 조성의 박막을 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다.²⁾³⁾

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 환경 친화적이며 전기적 특성을 제어할 수 있고, 박막 캐패시터에 응용이 가능한 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 박막 캐패시터를 제작하여 구조적, 유전적 특성을 분석하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 시료제작

본 실험에 사용한 시료는 Ba Acetate, Sr Acetate와 촉매로는 Acetic Acid를 이용하였고, Ti는 Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)를 사용하였다.

각 시료의 코팅 용액은 $(Ba_x Sr_{1-x})TiO_3$ 에 의하여 몰 비 $0.7 \leq x \leq 0.9$ 에 따라 변해가면서 제조하였다.

그림 1은 시료의 제조 과정에 따라 박막을 제조하였다. 각 시료의 농도를 조절하기 위하여 iso-propyl alcohol을 이용하였으며, 각 시료에서는 한달 이상 지나도 침전물이 생기지 않았다.

제조된 용액을 Pt/SiO₂/ Si 기판위에 4000[rpm] 30초간 spin-coating하였으며 150[°C]에서 5분간 건조 후 750[°C]에서 열처리를 하였다. 이러한 과정을 총 3회 걸쳐 BST박막을 제조하였다. 박막의 전기적 특성을 고찰하기 위하여 상부전극으로는 페이스트를 바르고 200[°C]에서 20분간 열처리를 하였다.

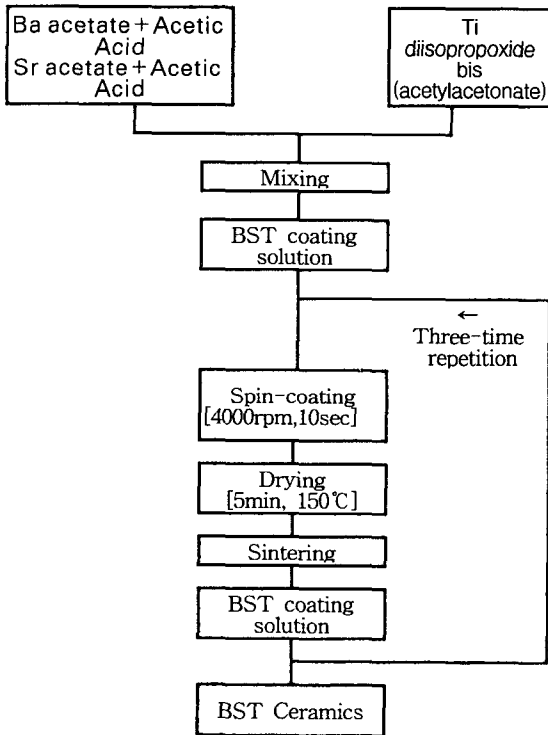


Fig.1. Thin films of (Ba, Sr)TiO₃ capacitor manufacture process

그림 2와 같이 캐패시터를 제작하였다.

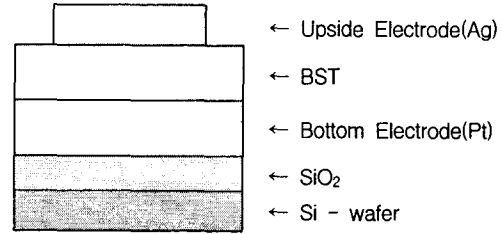


Fig. 2. Structure of BST Thin film

2.2 측정

제조된 용액을 열분석을 위하여 열풍건조기에 80[°C]에 24[hr]동안 건조를 시킨 후 미분하여 시차 열분석과 열중량 분석을 TG-DTA(Stanton Redcroft)로 측정하여, 건조시간과 열처리 시간을 결정하였다. EDX분석을 통하여 각 코팅용액의 조성 상태를 고찰하였다.

박막의 구조적 특성을 고찰하기 위하여 SEM(Hitachi JPN S-4700)을 이용하여 박막의 표면과 두께를 고찰하였다. 이러한 박막의 두께와 입자의 크기를 프렉탈 차원을 이용한 프로그램을 이용하여 측정하였다.

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

유전율은 식(1)와 같이 유전율을 계산하였다.

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

식(1)에서 C, ϵ_0 , ϵ_r , S, D는 각각 정전용량 [nF], 8.854×10^{-12} [F/m], 비유전율, 전극의 면적 [mm²], 시료의 두께[mm]이다.

측정 주파수 범위는 유전율은 10⁶[Hz], 유전손 실은 10⁵[Hz] 까지 측정하였다.

전압인가에 따른 누설전류를 측정하였다. 인가 전압은 0~10[V]이었다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 코팅용액의 열분석의 결과이다. 100 [°C]부근의 흡열 피크와 중량감소는 수분과

Acetic Acid의 증발로 인한 것이며, 300와 400 [°C] 부근의 발열 피크와 중량감소는 유기물의 연소에 따른 것으로 생각된다. 또 600~700[°C]사이의 발열피크는 산화 물질로 변화면서 BST 결정이 생성되는 것에 의한 것으로 생각되어 진다. TG-DTA 결과에 의해 건조온도를 150[°C]와 열처리 온도를 750[°C]로 결정하였다.

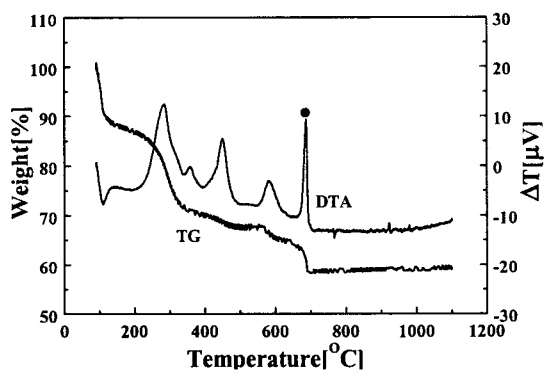


Fig. 3. TG-DTA result of BST coating solution

표1 은 $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$, $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 의 EDX 분석결과이다. EDX분석의 결과에서 시료의 조성비의 오차가 0.05 이내로 좋은 조성비를 보였으며, 이러한 오차는 BST코팅 용액 제조시 발생하는 불순물에 의한 것으로 사료되어진다.

Table. 1 EDX result of BST coating solution

	Ba	Sr	Ti	Error
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$	0.5112	0.0593	0.5276	0.04
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$	0.3782	0.1818	0.5370	0.03

그림 4는 각 시료의 표면의 SEM 사진이다. Sr의 첨가량이 많아짐에 따라 입자의 성장이 뚜렷하게 보이지만, 기공이 많아짐을 관찰할 수 있었다.

입자의 크기는 대략 48~50[nm]정도이다.

그림 5는 BST 박막 캐패시터의 단면 SEM 사진이다. 박막의 두께를 측정한 결과 2000~2400[Å]이 측정되었으며, 단면 사진에서도 입자의 성장을 볼 수 있었다.

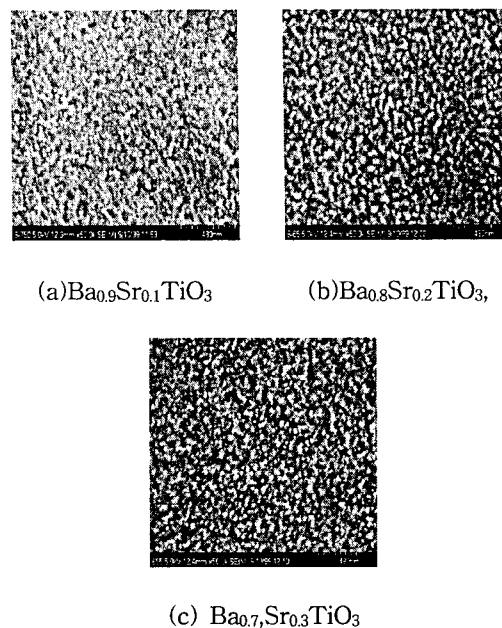


Fig. 4.The SEM Photograph of BST Thin Films of Surface

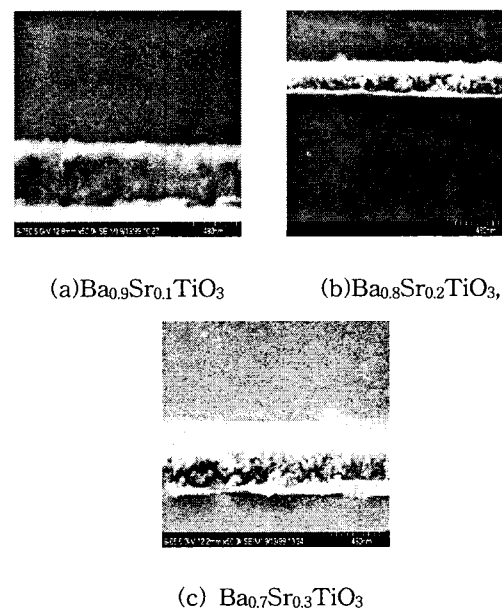


Fig. 5.The SEM Photograph of BST Thin Films of Section

그림 6은 BST박막의 주파수에 따른 유전율의 관계를 나타낸 것이다. 주파수가 변함에 따라

Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 와 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃는 감소하는 것을 볼 수가 있었다. Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃은 주파수에 대하여 유전율이 민감하게 반응함을 볼 수가 있었다. 유전율은 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃, Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃는 각각 210, 250의 값을 얻었다. 이러한 주파수에 따라 유전율이 감소하는 것은 주파수 변화에 민감한 결정 입계는 공간전하층이 존재하기 때문이다.4)

그림7은 유전손실과 주파수와의 관계를 나타낸 것이다. 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 감소함을 볼 수 있다. 유전손실은 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃이 0.025의 결과를 얻었다. 고주파수에서 유전체의 증가는 유전체 자체보다 전극의 저항으로 사료되며, 전극의 두께가 너무 얇아지면 손실이 커진다.

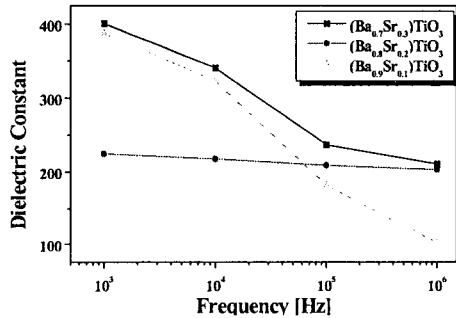


Fig. 6. The Properties of Frequency vs. Permittivity.

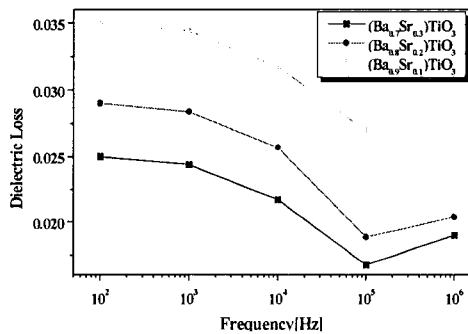


Fig. 7. The Properties of Frequency vs. Dielectric Loss.

그림 8은 인가전압에 따른 BST박막 캐패시터의 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 3[V]까지는 전압에 변화에 따라 변함이 없지만, 7[V]까지는 지수함수적으로 증가하였다.

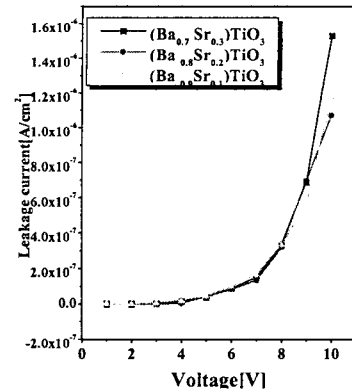


Fig.8. Leakage current vs. Voltage.

4. 결론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 (Ba Sr) TiO₃박막 캐패시터를 제조하여 구조적, 전기적 특성을 고찰하였다.

1. BST입자의 크기는 대략 48~50[nm]이며, 입자의 성장은 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃가 가장 좋았으며 박막의 두께는 2000~2400[Å]의 결과를 얻었다.
2. 주파수에 따른 유전율과 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 감소함을 보였으며, Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃이 각각 250, 0.015정도의 결과를 얻었다.
3. 누설전류의 특성은 전압이 0~3[V]의 전압에서 누설전류는 변함이 없다가 7[V]까지는 지수함수적으로 증가함을 보았다.

DRAM 박막 캐패시터에서 유전율과 누설전류가 요구되어지고 있다. 본 연구에서는 비교적 유전율이 좋으며, 저전계에서 누설전류가 낮아 DRAM 박막 캐패시터의 응용될 수 있다.

참고문헌

- 1) K.D.Budd, S.K.Dey & D.A.Payne:Br.ceram. Pr oc.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) 이진,소순열,장동환,이정빈,홍경진 MFSET응용을 위한 Si/MgO/Pt/BaTiO₃ 박막의 전기적 특성, 목포대학교 논문집, 1998. 6