

## 프렉탈 처리에 의한 BST 박막의 특성에 관한 연구

### A Study on the Characteristics of BST Thin Films Using Fractal Process

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

#### Abstract

Recently, the ceramics of high permittivity are applied to DRAM and FRAM. In this study, (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> (BST) ceramics thin films were prepared by Sol-Gel method. BST solution was made and spin-coated on Pt/SiO<sub>2</sub>/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 by Fractal Process. Thickness of BST ceramics thin films are about 2000[Å].

Dielectric constant and loss of thin films was little decreased at 1[MHz]~1[MHz]. Dielectric constant and loss to frequency were 250 and 0.02 in BST3. The property of leakage current as the realation between the current and the voltage was that change of the leakage current was stable when the applied voltage was 0~3[V].

#### 1. 서 론

반도체 산업이 발달하고, 반도체 기술을 대표하는 최첨단 제품인 DRAM 소자의 발전 및 연구를 통하여 고집적화가 이루어짐에 따라 페르보스카이트 구조의 고유전을 박막 캐패시터에 대한 연구가 요구되어지고 있다. 이러한 고유전을 박막 캐패시터의 재료로는 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 등이 연구되어 지고 있다.<sup>1)</sup>

재료중에 (Ba Sr)TiO<sub>3</sub>는 비교적 유전율이 크고, 유전 특성 및 절연특성이 우수하여 낮은 누설전류를 가지고 있다.<sup>2)</sup>

BST를 대규모의 증착장치나 고가의 진공장치 등이 필요하지 않고, 복잡한 조성의 박막의 제조 방법인 Sol-Gel 방법<sup>3)</sup>으로 제조하였다.

일반적으로 박막 표면의 입자 크기, 기공율, 박막의 코팅정도와 박막의 두께를 관찰하는 방법으로는 선형교차기법, 회절분석기, TEM을 이용하게 된다. 선형교차기법의 정확성에 대한 문제점과, TEM의 고가의 장비의 문제점을 보완하기는 방법으로 본 연구에서는 프렉탈 처리를 도입하였다.

본 연구에서는 Sol-Gel법으로 제조된 BST 박막을 프렉탈 처리를 이용하여 BST 박막의 구조와 전기적 특성을 고찰하였다.

#### 2. 프렉탈 처리

유클리드 기하학에서 점은 0차원, 선 1차원, 면 2차원, 공간 3차원으로 표현되지만 자연계의 모든 형상들이 정수치의 차원만으로는 표현이 불가능하다. 복잡한 형태에서 공통적인 형태를 추출해 내면 차원 표현이 가능하다. 그리고, 수학 프렉탈 차원으로 복잡한 형태를 정량적으로 표현이 가능하다.

##### ① 프렉탈 차원 계산 방법

프렉탈 차원을 구하는 방법에는 스케일 변환법, 회전반경법, 상관함수법, 커버법 등이 있다.

어떤 스케일에서 측정된 선분의 길이 L<sub>1</sub>, 정방형의 면적 및 체적 S<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>을 스케일의 단위를 a배하여 각각의 구하는 선분, 면적, 체적의 값은 식(1)과 같이 된다.

$$L_a = \frac{L_1}{a}, S_a = \frac{S_1}{a^2}, V_a = \frac{V_1}{a^3} \quad (1)$$

위의 식을 1에서 a배까지 적용 가능한 일반화된 수식으로 작성하면 D차원 내에 있는 물체에 적용 가능하다.

커버법을 이용해 D차원의 공간내에 있는 패턴의 주변거리 r과, 패턴을 D차원의 입방체로 덮을 때 필요한 입방체의 최소수 N(r)이라면

$$N(r) \propto r^{-D} \quad (2)$$

이 되고, 여기서 D가 프렉탈 차원이다. 그러므로 프렉탈 차원 D는 다음과 같이 표현된다.

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

### 3. 실험 및 방법

#### 3.1 시료 제작

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

각 시료는  $(Ba_x Sr_{1-x})TiO_3$ 의 조성식에 의하여 몰 비( $0.7 \leq x \leq 0.9$ )로 코팅 용액을 제조 하였다.

Ba Acetate와 Sr Acetate는 Acetic Acid에 용해시킨 후 Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate)를 각 조성에 맞게 혼합시켜서 코팅 용액을 제조하였다. BST 박막 캐패시터의 소결은 승온 및 하강 속도를  $6[^\circ C/min]$ 로 하여  $750[^\circ C]$ 에서  $30[min]$ 을 유지하였다. 이러한 증착과 건조를 3회 반복한 후, 소결시켰다. 소결된 각 시료의 전기적 특성을 고찰하기 위해서 상부전극은 은전극을 사용하였다.

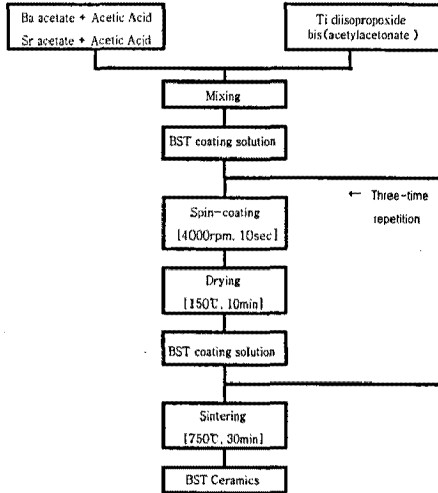


Fig. 1 Thin films of  $(Ba, Sr)TiO_3$  capacitor manufacture process.

Fig. 1는 BST 박막 캐패시터의 제조 공정이다. 제조된 용액을 Pt/SiO<sub>2</sub>/ Si 기판위에 4000[rpm] 30 초간 spin-coating하였으며 150[°C]에서 5분간 건

조 후 750[°C]에서 열처리를 하였다. 이러한 과정을 총 3회 걸쳐 BST박막을 제조하였다. 박막의 전기적 특성을 고찰하기 위하여 상부전극으로 은 패이스트를 바르고 200[°C]에서 20분간 열처리를 하였다.

#### 3.2 측정

박막의 구조적 특성을 고찰하기 위하여 먼저 SEM(Hitachi JPN S-4700)을 이용하여 박막의 단면과 표면을 촬영하였다. 이러한 박막의 두께와 입자의 크기를 프렉탈 차원을 이용한 프로그램을 이용하여 측정하였다.

Fig. 2는 프렉탈 프로그램의 흐름도이다.

먼저 SEM촬영한 영상사진을 Bitmap으로 전환한 후 이진화 처리를 하기 위해서 Process의 Binary를 실행하고 Robertson법으로 filtering을 하면 Processing image 창에 이진화된 이미지가 보이게 된다.

그 후 입자의 크기는 Tool bar에 있는 직선을 선택하고 먼저 기준 단위에 선을 그은 후 측정하고자 하는 입자를 선택한다. 다음 Process에 Grain Size을 선택하여 나오는 순서대로 실행하면 입자의 크기를 구할 수 있다.

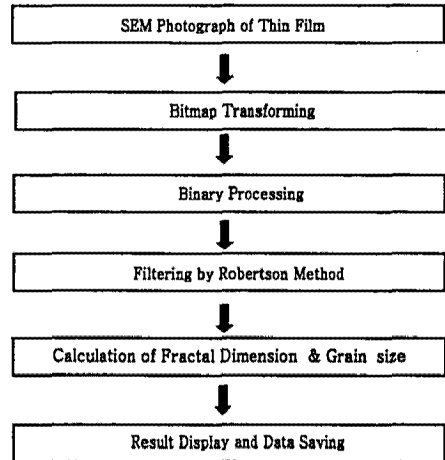


Fig. 2. Flow-chart of the fractal dimension analysis.

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

유전율은 식(1)와 같이 유전율을 계산하였다.

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

식(1)에서  $C$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_s$ ,  $S$ ,  $D$ 는 각각 정전용량 [nF],  $8.854 \times 10^{-12}$  [F/m], 비유전율, 전극의 면적 [mm<sup>2</sup>], 시료의 두께 [mm]이다.

측정 주파수 범위는 유전율은 10<sup>6</sup> [Hz], 유전손실은 10<sup>5</sup> [Hz] 까지 측정하였다. 전압인가에 따른 누설전류를 측정하였다. 인가전압은 0~10 [V]이었다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 프렉탈 처리

각 시료는 프렉탈 차원의 프로그램을 이용하여 10회 반복을 하여 박막의 두께를 측정하였다. BST1, BST2, BST3 박막의 두께는 각각 2300 [Å], 2640 [Å], 2800 [Å]이었다. Fig. 3은 프렉탈 프로그램을 이용하여 BST2의 박막 두께를 측정하는 것이다.

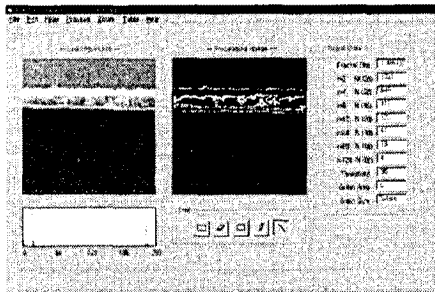


Fig. 3 The fractal dimension analysis of BST2 thickness.

Fig. 4는 시료의 표면의 프렉탈 처리 프로그램을 이용하여 각 시료의 평활도, 기공율, 입자의 크기를 측정하였다. 코팅 정도를 프렉탈 차원의 프로그램을 이용하였다. 프렉탈 차원에서의 프렉탈 Dimension에서의 0은 점, 1은 선, 2는 면이다. 모든 시료에서의 프렉탈 Dimension 2에 가까운 차원 값이었다. 이는 2차원에 근접하여 표면이 균일하게 코팅된 것을 알 수 있었다.

각 시료의 기공율은 BST1, BST2, BST3이 각각

30, 23, 21[%] 였다.

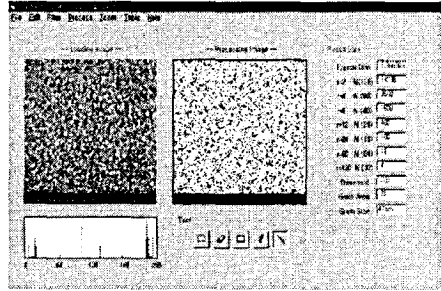


Fig. 4 The fractal dimension analysis of BST3.

Fig.5는 프렉탈 Dimension과 기공율을 나타낸 것이다. 프렉탈 Dimension이 크면 기공율은 감소할 수 있다.

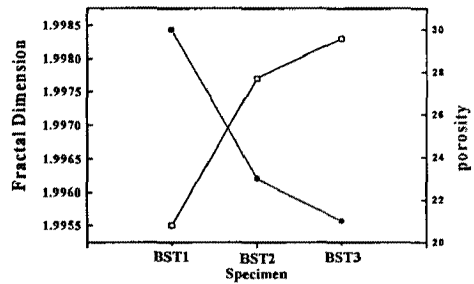


Fig.5 Fractal Dimension and Porosity of BST Thin films.

##### 4.2. 주파수에 따른 유전특성

BST 박막 캐패시터의 유전특성을 고찰하기 위하여 주파수에 따른 유전상수와 유전손실을 측정하였다. Fig.6과 Fig.7은 주파수에 따른 BST박막의 유전율과 유전손실 특성이다. 주파수가 증가함에 따라 유전율이 감소하는 전형적인 유전분산 특성 이었다. BST2와 BST3의 유전율은 측정주파수 100 [kHz]에서 각각 210, 250이었다. 주파수 증가에 따라 유전율이 감소하는 것은 결정 입계에 공간전하층이 존재하여 주파수 변화를 따르지 못하기 때문이다.<sup>4)</sup> 유전 손실은 주파수가 증가함에 따라 감소하였으나, 고주파 영역에서 유전손이 증가하였다. 주파수에 따른 유전특성은 프렉탈 Dimension과 기공율 특성이 좋은 BST3이 우수하였다. 따라서 주파수에 따른 유전특성은 프렉탈 Dimension 과 기공율과 밀접한 관계가 있다고 사료된다.

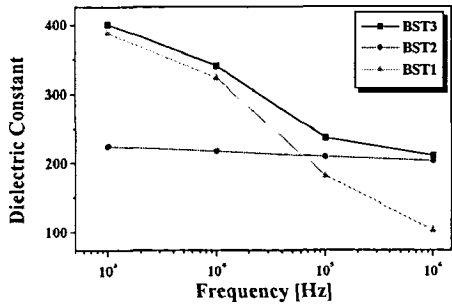


Fig. 6 The properties of dielectric constant according to frequency.

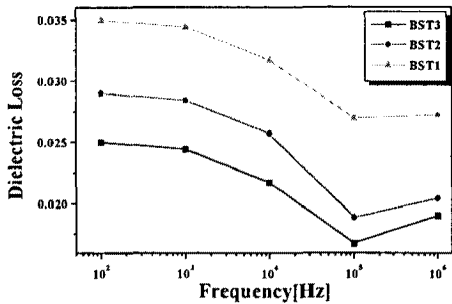


Fig. 7 The properties of dielectric loss according to frequency.

#### 4.3 박막의 누설전류특성

인가전압에 따른 BST박막 캐패시터의 누설전류의 변화를 고찰하였다. Fig.8은 BST 박막의 누설전류 특성이다. 3[V]까지는 전압에 변화에 따라 누설전류가 변함이 없지만, 7[V]까지는 지수함수적으로 증가하였다. DRAM에서 요구되어지는 전기적인 특성은 1Gb DRAM을 기준으로 다소 견해의 차이가 있지만, 동작전압 1.5[V]에서  $\sim 1 \times 10^{-7}$  [A/cm<sup>2</sup>] 이하의 누설전류를 가져야 된다고 보고되고 있다. 박막 유전체 재료에 많이 사용되는 PZT계에서는 누설전류가 저전계 영역(0~3[V])에서  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  [A] 정도이며, 스퍼터링법을 사용하였을 경우 BST 박막의 누설전류는  $10^{-9} \sim 10^{-10}$  [A] 정도 흐른다고 보고되었다.<sup>5)</sup> 본 실험에서 제조된 BST 박막의 누설전류는 저전계 영역에서  $10^{-10} \sim 10^{-11}$  [A]이었다. 박막의 누설전류는 박막의 증착정도, 입자의 크기, 박막의 두께와 밀접한 관계가 있다고 사료된다. 따라서 본 실험에서 제조된 BST 박막의 누설전류 특성은 본실험과 같은 방법의 박

막으로 제조된 PZT계보다 100배정도 우수하였고, 시료의 두께가 같도록 스퍼터링법으로 제조한 시료보다 10배정도 좋은 특성이었다. 또한 프렉탈 차원이 높고 구조적 특성이 우수한 BST3의 누설전류 특성은 저전계인 0~5[V]에서 가장 우수하였다.

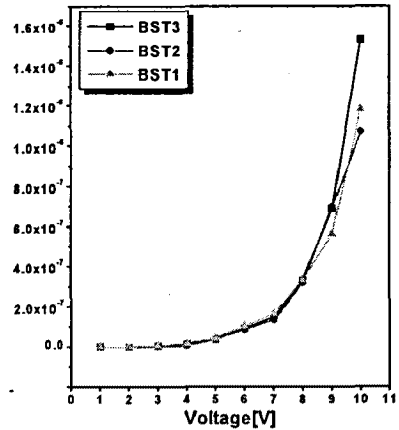


Fig. 8. Leakage current characteristics

#### 5. 결 론

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 (Ba Sr)TiO<sub>3</sub> 박막 캐패시터를 제작하여 프렉탈 처리를 이용하여 BST박막의 특성을 고찰하였다.

1. BST박막의 입자의 크기는 48~50[nm]이었고, 박막의 두께는 2000~2800[Å]이었다.
2. 박막의 증착정도와 기공율을 알아보기 위하여 프렉탈 처리프로그램을 이용하였다. 각 시료에서 프렉탈 Dimension이 1.9958 ~1.9985이었다. BST3의 프렉탈 Dimension은 1.9985이었으며, 기공율은 21[%]로 가장 우수하였다.
3. 주파수에 따른 유전율을 고찰한 결과, 각 시료에서 주파수가 증가함에 따라 유전율이 감소하는 전형적인 유전분산특성 이었다. BST2, BST3이 주파수 변환에 대하여 안정적인 유전특성 이었으며, 측정주파수 100[kHz]에서 BST3이 유전율과 유전손실이 각각 250, 0.015로써 가장 우수하였다. 주파수에 따른 유전특성은 프렉탈 Dimension과 기공율 특성이 좋은 BST3이 우수하였다.

4. 인가된 전압에 따른 누설전류 특성은 0~3[V]에서 구조적으로 안정된 BST3이 누설전류 특성이 우수하였다. 제작된 시료의 누설 전류는 기존의 PZT계보다 100배 이상의 좋은 누설전류의 특성이었으며, 스퍼터링법 보다 10배 이상 우수하였다. 이러한 특성은 Sol-Gel법으로 제조한 시료가 균일한 막을 형성하기 때문이다.

#### 참 고 문 헌

1. 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, pp.569-574, 1995.
2. M. De Keijser, G. J. Dormans, P. j. Van Veldhoven, and P.K, Larsen, "Intergrated Ferroelectrics", p.131, 1993.
3. Y. Shimizu, K.R.Udarakuma, and L.E.cross, J. Am. "Ceramic Society", p.3023, 1991.
4. 홍경진외 4인 MFSET응용을 위한 Si /MgO/ Pt/BaTiO<sub>3</sub> 박막의 전기적 특성, 목포대학교 논문집, 1998. 6.
5. T. Kuroiwa, Y. Tauneminc, T. Horokawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami and K. Sato. "Dielectric Properties of (Bax sr1-x)TiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by RF Sputtering for Dynamic Random Access Memory Application." Jpn. J. Appl. Phys. 33(9B), 5187-91. 1994