

졸겔법으로 제작된 BST 박막의 구조적 특성

A Study on Surface of BST Thin Films by Sol-Gel Methods.

홍경진*, 민용기*, 조재철**

(Kyung Jin Hong*, Yong Ki Min*, Jae Cheol Cho**)

Abstract

The BST thin films to composite $(Ba_x Sr_{1-x})TiO_3$ using sol-gel method were fabricated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. The thin film capacitor to be ferroelectric materials was investigated by structural and electrical properties. BST solution was composited by mol ratio, and then spin-coated from 3 times to 5 times coating on Pt/SiO₂/Si substrate. Thickness of BST ceramics thin films are about 2600~2800[Å] in 3 times deposition. The property of leakage current was stable when the applied voltage was 3[V]. Leakage current of 3 times coated BST thin film was $10^{-9} \sim 10^{-11}$ [A] at 0~3[V].

Key Words : thin films capacitor, sol-gel method, ferroelectric material, spin-coated, leakage current

1. 서 론

반도체 산업이 발달하면서 소자의 고집적화가 이루어짐에 따라 반도체 메모리 소자는 페로브스카이트 구조인 강유전체를 이용하여 높은 유전특성과 낮은 누설전류 특성이 요구되어지고 있다. 이러한 높은 유전특성을 갖는 박막 커패시터는 $Pb(Zr,Ti)O_3$, $BaTiO_3$, $(Ba, Sr)TiO_3$ 등을 이용하여 연구되고 있다.[1~7]

$Pb(Zr,Ti)O_3$ 는 고유전율과 자발분극이 크다는 장점을 가지고 있지만 누설전류가 크고 환경유해 물질인 Pb성분을 가지고 있다. 그러나 $(Ba, Sr)TiO_3$ 는 비교적 유전 특성 및 절연특성이 우수하여 낮은 누설전류 특성을 나타낸다.

Sol-Gel법은 대규모의 증착 장치나 고가의 진공장치 등이 필요하지 않으면서도 복잡한 조성의 박막을

비교적 쉽게 얻을 수 있다. 균일한 조성의 박막의 조성이 가능하다.

본 연구에서는 PZT계의 높은 누설전류의 문제점과 균일한 박막의 제조하기 위하여 Sol-Gel법으로 $(Ba, Sr)TiO_3$ 박막 커패시터를 제작하여 구조적 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 및 방법

BST 박막소자는 Ba Acetate, Sr Acetate는 Acetic Acid를 이용하여 용해하였으며 TiO_3 는 acetyl - acetate에 용해된 시약을 사용하였다. 각 시료는 조성식 $(Ba_x Sr_{1-x})TiO_3$ 에 의하여 몰 비 $0.7 \leq x \leq 0.9$ 에 따라 변화시켜가면서 코팅 용액을 제조하였다. 또한 조성비변화에 의해 제작된 BST 박막 중에서 Ba와 Sr의 몰비가 70:30인 시료는 코팅회수를 3회~5회 까지 변경하여 박막을 제작하였다.

표 1은 몰비에 따른 시료의 조성비이다. 표 2는 표 1에서 제작된 BST3 시료의 코팅회수에 따른 BST 박막의 시료이다. 그림 1은 제조된 BST 박막 커패시터의 구조이다. spin coating한 시료는

* 광주대학교 컴퓨터전자통신공학부
(광주광역시 진월동 광주대학교)

** 초당대학교 전자공학과
(전남무안군 무안읍 초당대학교)

Sol-Gel 박막에서 치밀화를 유도하기 위해서 증합보다는 증발 속도를 빠르게 유지하여 크랙방지를 위하여 Hot Plate에서 150[°C], 10[min]의 조건으로 건조하여 소결하였다. 소결된 각 시료의 전기적 특성을 고찰하기 위해서 상부전극으로 은 페이스트를 바르고 200[°C]에서 20분간 열처리를 하여 전극을 부착하였다.

Table 1. Composition rate of BST specimens
mol ratio

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

Table 2. Coating numbers of BST3 specimens

Component Specimen	Coating Layer Numbers
BST3-3	3
BST3-4	4
BST3-5	5

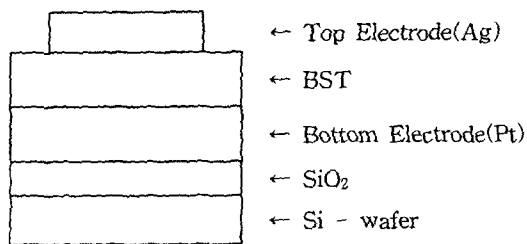


Fig. 1. Structure of BST thin film.

제조된 용액은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 4000[rpm] 30초간 spin-coating하여 750[°C] 1[hr]동안에서 열처리하였다. 또한 BST3의 시료는 이러한 과정을 3회~5회 걸쳐 박막 커패시터를 제조하였다. BST 용액의 열적 거동을 통한 수분 증발, 유기물의 연소 및 결정 입자 형성 온도를 관찰하기 위하여 시차 열 분석기(TG-DTA)을 분석하였다.

BST박막의 표면 미세 구조와 박막과 코팅 상태를 관찰하기 위해 SEM 측정 장치를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

EDX 분석 결과 합성한 BST 코팅 용액의 조성비는 그림 2와 같다. 그림 2에서 몰비에 따라 혼합된 용액의 조성비 오차는 0.03이었다.

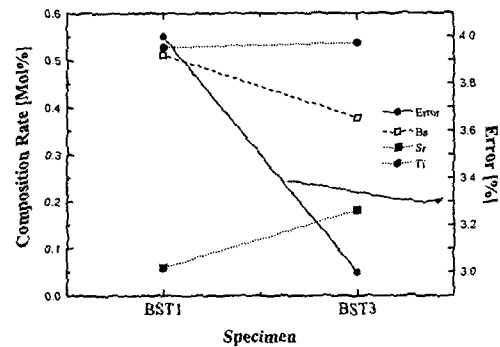


Fig. 2. EDX analysis of BST thin film.

Gel 상태의 용액은 600~700[°C]의 피크에서 강유전체 결정으로 진행되었다. 이와 같은 결과에 의해 BST 박막 커패시터의 열처리 온도는 750[°C]로 결정하였다.

그림 1은 BST 박막 커패시터 표면의 입자이다. 그림에서 BST 박막의 입자는 균일하게 성장하여 형성되었다. BST 박막 커패시터의 입자 크기는 40~50[nm]정도이었다.

그림2는 표면의 코팅 정도를 정량화하기 위해 SEM에서 얻어진 이미지를 2진화한 것이다. Ba와 Sr의 몰비가 7:3인 BST3의 박막이 가장 균일하게 증착되었다. 이러한 결과에 의해 BST3의 조성비에 의해 코팅회수를 변화시켜 박막 커패시터를 제작하였다.

그림 3은 2진화에 의해 얻어진 박막 표면의 정량화를 나타낸 것이다. Ba와 Sr의 몰비 변화에 의해 BST3의 시료가 1.8이상의 값으로 가장 균일하게 코팅되었다. 프랙탈 차원은 2진화 이미지의 입자와 입계의 영역을 Box Counting법으로 계산하여 정량적인 데이터로 표현하였다. BST1의 시료는 코팅면적이 높게 나타났으나 입자와 입계의 형성이 불완전하였다. 그러나 BST3의 시료는 입자와 입계의 구별이 명확하게 구분되어 코팅 면적이 감소하였다. 이는 코팅 면적의 감소는 기판 위에 BST 용액이 낮게 코팅되어 표면의 균일도가 저하된다고 생각할 수 있으나 코팅 면적이 증가하면 비정질 상태처럼 소결시 화학반응이 불충분하기 때문에 XRD과 SEM 및 전기적 특성의 복합적인 분석이 필요하다고 사료된다.

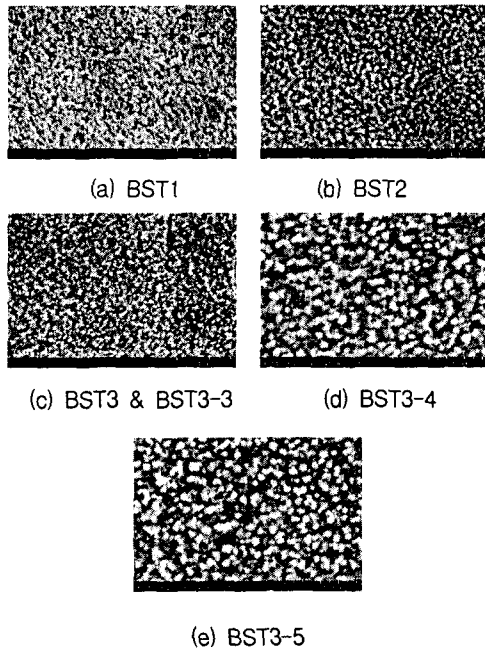


Fig.1. Surface SEM photograph of BST thin films.

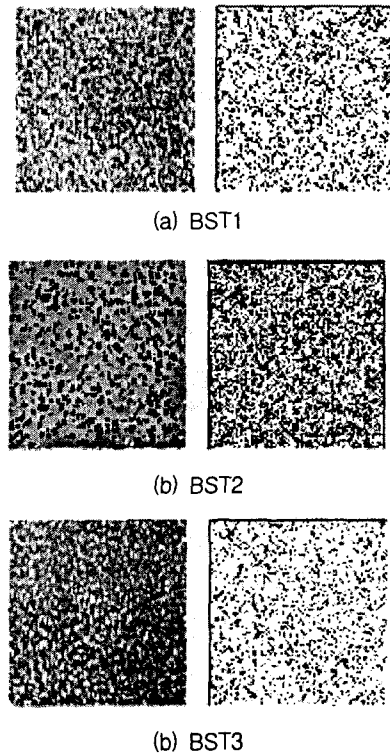


Fig. 2. The original(left) and binary image(right) of BST thin films.

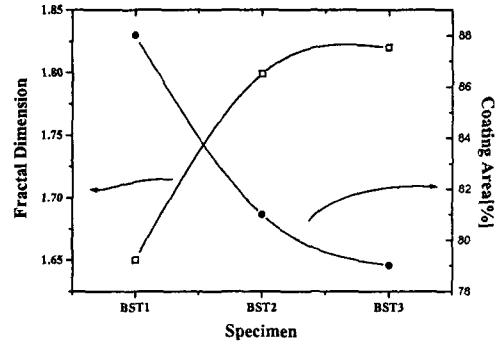


Fig. 3. The fractal dimension and coating area of BST thin films.

4. 결론

(Ba_x Sr_{1-x})TiO₃ 박막 커패시터 소자를 물비의 변화와 코팅횟수 변화에 따른 구조적 특성을 고찰하였다.

EDX 분석 결과 합성한 BST 코팅 용액의 조성비 오차는 3[%] 정도이었다.

물비의 변화에 따른 BST 박막 커패시터의 입자는 Ba와 Sr의 물비가 7:3인 시료가 가장 균일하게 코팅되었다.

Ba와 Sr의 물비 변화에 의해 BST1의 시료는 코팅면적이 높게 나타났으나 입자와 입계의 형성이 불완전하였다.

BST3의 시료는 입자와 입계의 구별이 명확하게 구분되었으나 코팅 면적의 감소로 인하여 기판 위에 BST 용액이 낮게 코팅되어 표면의 균일도가 저하되었다.

※ 코팅횟수에 따른 BST 박막 소자의 유전특성은 2001년도 하계학술대회 논문집 참고하시기 바랍니다.

참고 문헌

- [1] M.Azuma, et al., "Electrical Characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrated Ferroelectrics", *Proc. 4th ISIF*, pp.109-117 (1992)
- [2] S. O. Park, "A stack Capacitor Technology with (Ba,Sr)TiO₃ Dielectrics and Pt Electrodes for 1 Giga-bit Density DRAM", *VLSI 96*, pp.24-25, 1996.

- [3] M. De Keijser, G. J. Dormans, P. j. Van Veldhoven, and P.K, Larsen, "Intergrated Ferroelectrics", p.131, (1993)
- [4] P. Jana and R. K. Pandey, "Thin Film Deposition of Barium Stronium Titanate by Metal Organic Decomposition Technique" Vol.17, pp.153-163 (1997)
- [5] K. Sreenivas, M Sayer, D. J. Baar, and M. Nishioka, "Application Physical Letter", p.709 (1988)
- [6]. Soon-Gil Yoon et al., "Preparation of Thin Film (Ba_{0.5}, Sr_{0.5})TiO₃ by the Laser Ablation Technique and Electrical Properties", *J. Appl. Phys.* 76(5) (1994)
- [7]. Y. Shimizu, K.R.Udarakuma, and L.E.cross, J. Am. "Ceramic Society", p.3023 (1991)