

코팅 횟수에 따른 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 박막의 전기적 특성

The Electric Characteristics of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ by Coating Numbers

홍경진¹⁾, 민용기²⁾, 기현철³⁾, 조재철⁴⁾

Hong Kyung-Jin, Min Yong-Gi, Ki Hyunc-Chul, Cho Jae-Cheol

Abstract

The high permittivity are applied to DRAM and FRAM. (Ba, Sr)TiO₃ (BST) 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 in a time coating. Coated specimens were dried at 90[°C] for 5 minutes. Coating process was repeated from 3 times to 5 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 2600~2800[Å] in 3 times. Dielectric constant of thin films was little decreased at 1[kHz]~1[MHz]. Dielectric constant and loss to frequency were 250 and 0.02 in BST3. The property of leakage current was stable when the applied voltage was 0~3[V]. Leakage current was 10⁻⁹~10⁻¹¹[A] at 0~3[V].

Key Words : permittivity(유전율), leakage current(누설전류), spin-coating(스핀 코팅), thin films(박막)

1. 서 론

최근 DRAM 및 FRAM 등 기억소자의 고집적화 기술이 진보되면서 고용량 정보 저장성, 고속 동작성, 낮은 소비전력, 피로현상의 억제 및 공정온도의 저하 등의 특성을 갖는 고유전율 박막 커패시터에 대한 연구가 필요하다.

이러한 고유전율 박막 커패시터의 재료로는 Pb(Zr,Ti)O₃, BaTiO₃, (Ba, Sr)TiO₃ 등이 연구되고 있다. Pb(Zr,Ti)O₃는 높은 유전 특성을 가지고 있으며 자발분극이 크지만 누설전류가 크다.

이와 반면, (Ba Sr)TiO₃는 비교적 유전율이 크고, 유전 특성 및 절연특성이 우수하며 누설전류 특성이 양호하다.

Sol-Gel법은 대규모의 증착 장치나 고가의 진공장치 등이 필요하지 않으면서도 복잡한 조성의 박막을 비교적 쉽게 얻을 수 있으며, 넓은 면적에 균일한 조성의 박막을 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다.¹⁾²⁾

따라서 본 연구에서는 반도체 메모리소자로 이용되는 (Ba_x Sr_{1-x})TiO₃의 구조적 특성과 전기적 특성을 연구하고자 Sol-Gel법으로 용액을 제조하여 회전 코팅법으로 증착 횟수를 변화시켜 박막을 제조하였다.

2. 실험 및 방법

시료는 Ba Acetate와 Sr Acetate, 촉매로는 Acetic Acid를 이용하였다. Ti는 Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)를 사용하였다.

코팅용액은 (Ba_{0.7} Sr_{0.3})TiO₃의 조성비로 제조하였다. Fig.1은 메모리소자를 제조하는 과정이다. 각 시료의 농도를 조절하기 위하여 iso-propyl alcohol을 이용하였다.

제조된 용액을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 4000[rpm] 30 초간 spin-coating하였으며 750[°C] 1[hr]동안에서 열처리를 하였다. 이러한 과정을 3회~5회 걸쳐 BST

1)2)광주대학교 컴퓨터전자통신공학부
(광주광역시 진월동 광주대학교)
3) 전남대학교 전기공학부
(광주광역시 용봉동 전남대학교)
4) 초당대학교 전자공학과
(전라남도 무안군 초당대학교)

박막을 제조하였다.

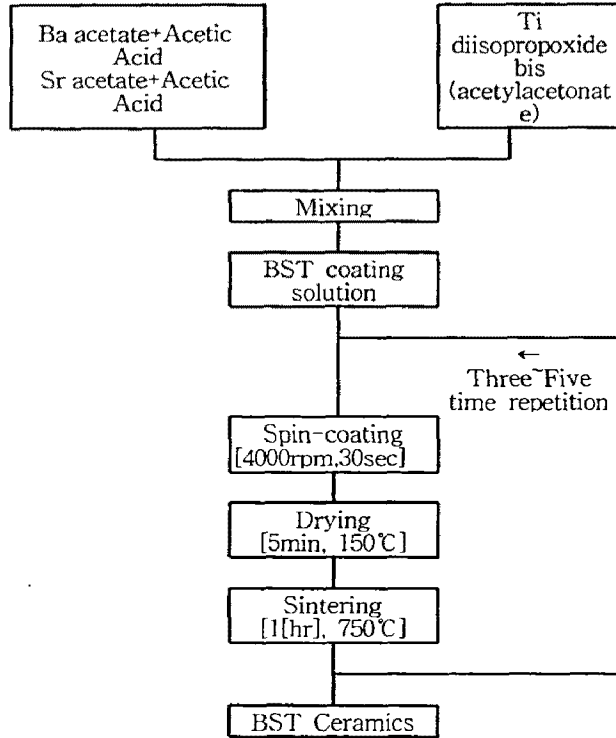


Fig.1. Thin films of $(Ba_{0.7} Sr_{0.3})TiO_3$ capacitor manufacture process

BST 용액의 열적 거동을 통한 수분 증발, 유기물의 연소 및 결정 입자 형성 온도를 관찰하기 위하여 시차 열분석기(Stanton Redcroft TG-DTA)를 이용하여 열 중량 및 시차 열(TG-DTA)을 측정하였다.

소결 처리가 끝난 BST박막의 표면 미세 구조와 박막과 코팅 상태, 기판과의 부착 관계를 관찰하기 위해 SEM 측정 장치(Hitachi, JAPAN)를 사용하였다.

주파수 변화에 의해 분극이 변화하기 때문에 유전율이 달라지게 되어진다. 이러한 주파수를 변화시키면서 LCR미터(PM6306, Fluke, Netherlands)로 정전용량, 유전체손($\tan \delta$)를 측정하여 식 (1)과 같이 유전율을 계산하였다.

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

BST 박막 커패시터의 인가 전압에 따른 누설 전류를 측정하기 위해 인가전압을 0~10[V]로 가변하면서 미소 전류계(Keithley - Pico Ammeter)로 측정하였다.

BST 박막 커패시터의 분극과 전기장의 관계를 구하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 구성하여 잔류

분극(P_r)과 항전기장(E_c)를 측정하여 유전체 고유성질의 이력곡선을 나타냈다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 코팅용액의 TG-DTA 분석 결과이다. 100[°C]부근의 흡열 피크와 중량감소는 수분과 Acetic Acid의 증발에 의한 것이며, 300과 400[°C] 부근의 발열 피크와 중량감소는 유기물의 연소에 따른 것으로 생각된다. 또한, 600~700[°C]사이의 발열 피크는 Gel 상태의 박막이 페로브스카이트의 결정으로 생성되는 것이라 생각되어 진다.

TG-DTA 결과에 의해 BST 박막 캐패시터의 열처리 온도는 750[°C]로 결정하였다.

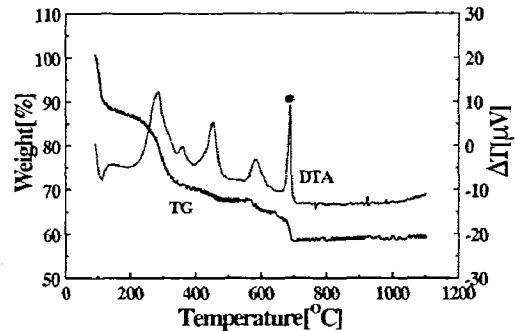


Fig. 3. TG-DTA of BST coating solution.

각 시료의 단면과 표면을 분석하기 위하여 SEM 촬영을 하였다. Photo.1은 BST(70/30) 3회, 4회, 5회 코팅한 박막의 단면사진이다. BST3의 두께는 2500[Å], BST4의 두께는 3500[Å], BST5의 두께는 3800[Å]이었다. 실온에서 생성된 막이 다공질이고, 가열할 때 소결에 의해 세공이 감소되는 과정으로 인해 코팅 회수에 비례한 두께가 되지 못하는 것으로 판단된다.

박막의 성장은 BST3, 4, 5, 모두 균일하게 형성되었음을 관찰할 수 있었다.

Photo.2는 BST(70/30)의 표면의 SEM이다. 성장된 박막의 입자 크기는 모두 40~50[nm]정도로 박막의 코팅 두께와는 무관하였다.

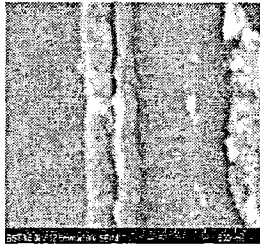
Fig.4는 주파수에 따른 유전율 특성 곡선이다. BST3, 4, 5의 유전율은 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하는 전형적인 유전분산 특성이었다. 박막에서는 전극과 유전체 사이의 계면의 영향과 입자 성장에 따른 입계층의 영향으로 박막의 두께에 따라 유전율은 감소한다.³⁾

1[MHz]일 때의 유전율을 비교해 보면 각각 460, 400, 190으로 박막이 두꺼울수록 더 큰 값이었다.

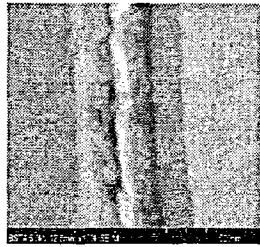
따라서 결정립의 벌크적 특성보다는 BL(Boundary Layer)형 커패시터와 같은 입계절연형 커패시터로 동작하는 것으로 판단된다.

입계 면적과 전하 축적 용량이 증가하기 때문에 유전율이 증가하는 것으로 판단된다. 따라서 박막이 두꺼운 BST5의 유전율이 가장 컸다.

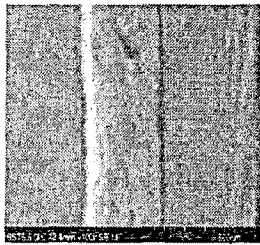
Fig. 5는 주파수에 따른 유전손 특성 곡선이다. BST 3, 4, 5의 유전손은 주파수가 증가함에 따라 유전 손실도 완만하게 증가하며 코팅회수가 많을수록 유전손이 더 컸다. 이것은 입계 면적이 증가함에 따라 입계의 석출물이나 기공 등의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 1[MHz]일 때의 유전손은 각각 0.08, 0.09, 0.1이었다. 또한 고주파수에서 유전체의 증가는 유전체와 전극 면저항에 의해 증가하고, 전극의 두께가 얇아지면 손실이 커지게 된다.³⁾



(a) BST3

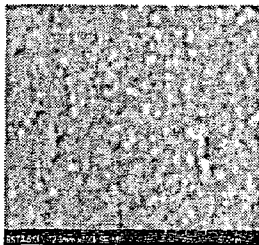


(b)BST4

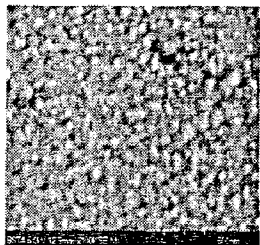


(c) BST5

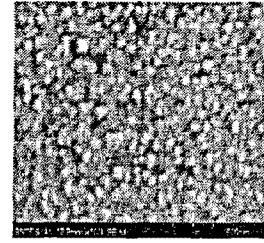
Photo.1. Cross-Sectional SEM Photograph of BST thin films.



(a) BST3



(b) BST4



(c) BST 5

Photo.2. Surface SEM photograph of BST thin films.

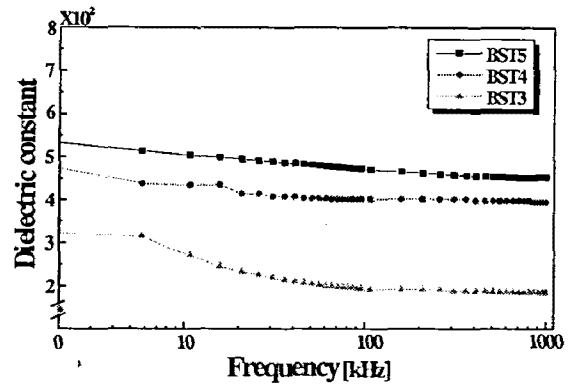


Fig. 4. The properties of dielectric constant according to frequency.

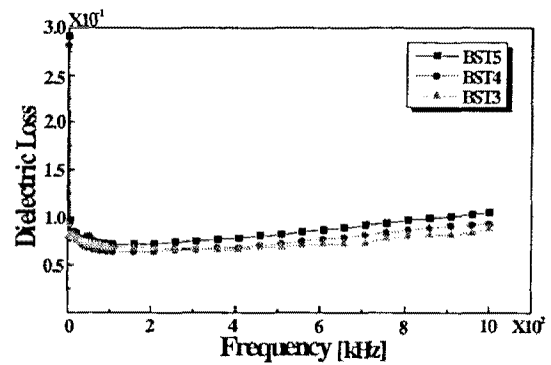


Fig.5. The properties of dielectric loss according to frequency.

Fig. 6은 인가 전압에 따른 박막 커패시터의 누설전류밀도 변화이다. 각 시료에서 4[V]까지는 전압의 변화에 따른 누설전류밀도의 변화가 아주 미소하여 $10^{-7} \sim 10^{-9} [A/cm^2]$ 정도로 안정적이지만, 4~9[V] 전압을 가했을 때에는 전압에 비례적으로 증가하다가 9[V]이상에서는 급격히 증가하였다. 누설전류 밀도의 기준은 256Mbit의 ULSI급 DRAM의 경우 1.5[V]인가할 때 약 $10^{-7} [A/cm^2]$ 이고 본 실험의 결과

는 기준 범위에 해당되며 코팅회수의 증가에 따라 누설전류밀도는 증가하였다.

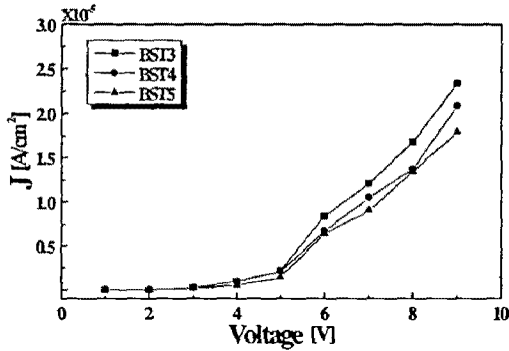


Fig.6. Leakage current density according to voltage.

소야-타워를 이용하여 BST(70/30) 박막의 분극-전계 이력특성을 측정된 결과는 Fig.7과 같다.

외부 전계에 의해 분극이 반전되었으며 잔류분극이 $1[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ 정도이고, 항電界는 $30[\text{kV}/\text{cm}]$ 정도이었다. 인가 전압이 증가함에 따라 정전용량도 증가하였고 낮은 전압에서 분극이 반전되는 것을 확인하였다. 분극-전계 이력특성을 고찰하였을 때 BST박막은 강유전성임을 확인할 수 있었다.

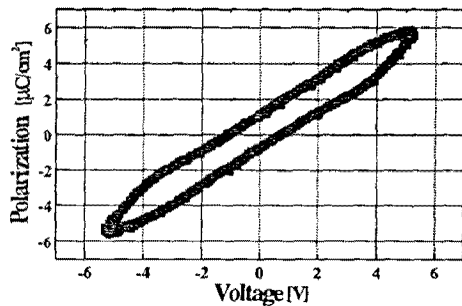


Fig. 4-5 Hysteresis characteristics of the BST(70/30) thin film.

4. 결론

Sol-Gel법으로 두께가 다른 BST 박막을 제작하여 구조적 특성과 전기적 특성을 측정된 결과 다음과 같다.

BST박막의 두께는 각각 2500[Å], 3500[Å], 3800

[Å]이었다. 주파수에 따른 유전율은 각 시료에서 주파수가 증가함에 따라 감소하는 전형적인 유전분산 특성이었고 주파수에 따라 안정적이었다. 박막의 두께가 두꺼울수록 유전 손실값이 더 크게 나타났으나 그 증가율은 비슷하였다. BST(70/30)의 박막두께에 따라 1[MHz]에서 각각 0.07, 0.09, 0.10 로써 3회코팅한 BST3이 가장 우수한 특성이었다. 전압에 따른 누설전류밀도는 0~4[V]까지는 안정적이며, 이때의 누설전류밀도는 $10^{-7} \sim 10^{-9}[\text{A}/\text{cm}^2]$ 이었다. 4~9[V]범위에서는 비례적으로 증가하다가 9~10[V]에서는 급격히 증가하였다. 누설전류밀도는 박막의 두께가 얇은 BST3이 가장 낮았다. 분극-전계 이력특성을 고찰하였을 때 잔류분극이 $1[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$, 항전계는 $30[\text{kV}/\text{cm}]$ 이었다.

참고 문헌

- 1) G.Yi.z.Wu, & M.Sayer, J Appl.Phys, 1988
- 2) Y.Shimizu, K.R.Üdarakuma, & L.E.cross, J.Am. Ceram. Soc., pp.3023, 1991
- 3) 이진,소순열,장동환,이정빈,홍경진 MFSET응용을 위한 Si/MgO/Pt/BaTiO₃ 박막의 전기적 특성, 목포대학교 논문집, 1998. 6
- 4) E. Fujii, et al., "ULSI DRAM Technology with Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Film of 1.3nm Equivalent SiO₂ Thickness and $10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$ Leakage Current", IEDM 92, pp.267-270, 1992.