

Sol-Gel법으로 제조한 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 전기적 특성

Electrical Properties of the (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

이영희*, 정장호**, 이문기*, 류기원***
(Young-Hie Lee*, Jang-Ho Chung**, Moon-Kee Lee*, Ki-Won Ryu***)

Abstract

In this study, (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃[BST(50/50)] ceramic thin films were prepared by the Sol-Gel method. BST(50/50) stock solution was made and spin-coated on the Indium Tin Oxide(ITO)/glass substrate at 4000 rpm for 30 seconds. The coated films were dried at 350°C for 10 minutes and annealed at 650~750°C for 1 hour. The microstructural properties of the BST(50/50) thin film were studied by the XRD and AFM. The ferroelectric perovskite phase was formed at the annealing condition of 750°C for 1 hour. Dielectric constant and loss of this thin film were 370, 3.7% at room temperature, respectively. The polarization switching voltage showed the good value of 3V. The leakage current density of the BST(50/50) thin film was 10⁻⁷A/cm² with applied voltage of 1.5V. BST(50/50) thin film capacitors having good dielectric and electrical properties are expecting for the application to the dielectric material of DRAM.

Key Wards(중요용어) : (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films, Indium Tin Oxide(ITO)/glass substrate
Polarization switching voltage, Leakage current density

1. 서론

최근 반도체기술의 개발이 지속적으로 이루어짐에 따라, DRAM(Dynamic Random Access Memory) 및 FeRAM(Ferroelectric Random Access Memory) 등의 기억소자의 고집적화와 고성능화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾

페로브스카이트 구조의 유전체 박막은 1955년 Feldman 등이 flash evaporation법을 이용하여 강유전성 BaTiO₃ 후막을 최초로 제조한 이래 SrTiO₃와

(Ba,Sr)TiO₃박막을 여러 방법으로 제조하여 기억소자로의 응용 가능성을 고찰한 이후 현재까지 활발히 연구되고 있다.²⁾ 대표적 강유전체인 BaTiO₃는 120°C에서 큐리점을 가지며 이 온도에서 최대의 유전상수를 나타내고 강유전상과 상유전상으로 상전이가 일어나는 경계가 된다. 이와 같이 유전상수가 특정한 온도범위에서만 크게 나타나는 현상은 넓은 온도범위에 걸쳐 안정된 정전용량의 유지를 요구하는 실제응용에서 문제가 된다. DRAM 등의 기억소자로 응용하기 위해서는 DRAM의 동작온도인 70~80°C에서 유전상수의 변화가 적고 안정된 값을 유지해야만 한다.³⁾ 이와 같은 문제를 해결하기 위해서 Sr을 고평하여 큐리점을 상온으로 이동시켜서 안정된 유전상수를 갖게함과 동시에 상유전상이 갖는 분극의 가역특성과 저손실특성을 유지할 수 있는 (Ba,Sr)TiO₃를 DRAM용 캐패시터로 응용하는 방법이 대두되고 있다.⁴⁾

* 광운대학교 전자재료공학과
(서울특별시 노원구 월계동 447-1 광운대학교,
Fax: 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

** 한원마이크로웨이브(주)

*** 여주대학 전자과

2000년 1월 24일 접수, 2000년 6월 19일 심사완료

본 연구에서는 유전특성이 우수한 BST(50/50) 조성의 박막을 제조하기 위하여 장치의존성이 적고 정확한 화학적 조성조절이 가능하며 대면적의 박막을 제조할 수 있는 Sol-Gel법을 이용하여 코팅용액을 제조하였다. 제조된 용액을 ITO/glass 기판 위에 스펀-코팅하여 박막을 형성한 후, 350°C에서 10분간 건조하고 750°C에서 1시간 소성하여 박막을 제조하였다. 제조조건에 따른 구조적 특성을 분석하였으며, 유전특성을 측정하였고, C-V 특성 및 누설전류를 측정하여 DRAM용 박막 캐패시터 재료로의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 박막의 제조

본 연구에서는 Budd⁵⁾ 등이 제시한 방법을 수정하여 그림 1의 공정에 따라 BST(50/50) 조성의 박막을 제조하였다.

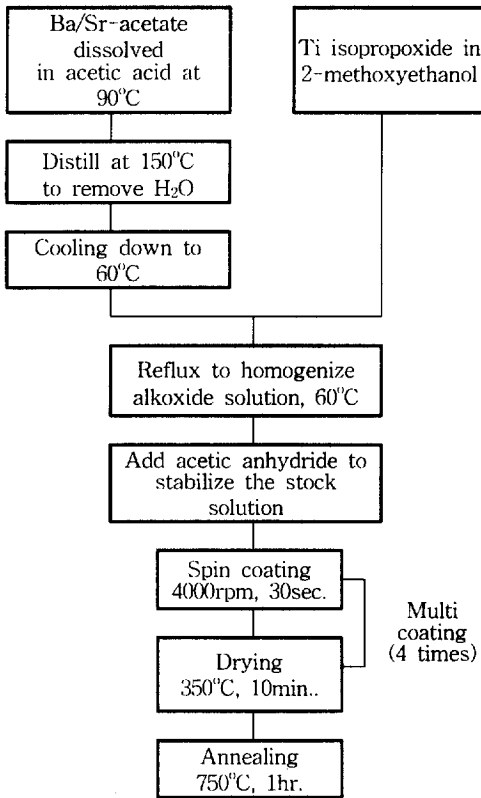


그림 1. BST(50/50) 박막의 제조 공정도

Fig. 1. Diagram for preparation of the BST(50/50) thin films

하부전극기판으로 ITO(100nm)/glass를 사용하였으며, 전기적 특성을 고찰하기 위해 직경이 125 μ m인 dot mask를 이용하여 상부전극(Ag)을 진공증착하여 박막 캐패시터를 제작하였다. 그림 2는 이렇게 제조된 박막의 단면도를 나타낸 것이다.

그림 2. BST(50/50) 박막의 단면 구조

Fig. 2. Cross-sectional structure of the BST(50/50) thin films

2.2 측정

소성온도에 따른 결정화 특성을 고찰하기 위해 XRD(Rigaku, RTP 300 RC) 분석을 수행하였다. 측정조건은 $\lambda=1.542\text{\AA}$ 인 CuK α 를 사용하였고 튜브전압과 전류는 각각 30kV, 60mA이었으며, 스텝폭은 0.01° 로, 2θ 의 범위를 20~60° 로 분당 4° 씩 변화시키면서 측정하였다.

주사탐침현미경(AFM : SPA 300, Seiko Co.)으로 표면미세구조 및 결정립 형성여부 등을 관찰하였다.

유전특성은 LCR-meter(ANDO AG-4311B)를 사용하여 인가 주파수 및 측정온도의 변화에 따른 정전용량 및 유전손실을 측정하여 유전상수 K를 계산하였다.

인가전압에 따른 정전용량의 변화를 관찰하기 위해, 인가전압을 0 → 5 → 0 → -5 [V]로 변화시키면서 전압에 따른 정전용량을 측정하여 C-V 특성을 관찰하였다.

인가전압에 따른 누설전류특성을 측정하였으며, 시간의 변화에 따른 TDDB(time dependent dielectric breakdown) 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 기판 및 소성온도에 따른 XRD 분석결과이다. 700°C와 750°C에서 각각의 결정면들이 최대의

회절강도를 나타내는 페로브스카이트 구조의 배향성을 확인할 수 있었다. 본 시편에서 관찰된 (110) 피크의 2θ 값은 31.9° 로 벌크와 거의 일치하였다. 반면 미세한 피크들이 많이 분포하는 점으로 미루어 부분적으로 이차상이 증가됨을 알 수 있었으며, 따라서 안정성 있는 페로브스카이트 구조로 전이되는데 있어 다소 문제점이 있다고 사료된다. 이는 ITO의 경우 비교적 용점이 낮은 $\ln(T_m : 430K)$ 이 소성과정에서 BST로, 박막의 Sr이 기판으로 확산하여 이차상을 유발하는 것으로 생각된다.⁽⁶⁾ 차후의 연구로서 Sr의 결손을 보상하기 위해 Sr이 과잉 첨가된 용액을 제조할 경우 계면부에서의 BST 박막의 결손을 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 또한 ITO의 경우 In 등의 휘발을 보상하기 위해 In을 과잉 첨가하여 ITO를 제조할 경우 전극재료로서의 성능을 개선할 수 있다고 사료된다. 이상의 결과로부터 700°C 와 750°C 로 소성온도를 고정하여 미세구조를 관찰하였다.

최적의 소성온도는 750°C 로 확인되었으며, 이후 소성온도를 750°C 로 고정하여 전기적 특성을 조사하였다.

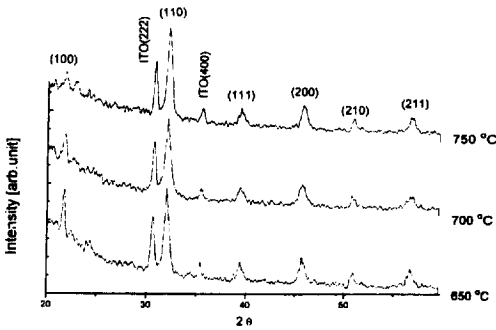


그림 3. 소성온도에 따른 BST(50/50) 박막의 X-선 회절모양
 Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of BST(50/50) thin films with annealing temperature.

BST 박막의 표면형상 및 평활도를 주사탐침현미경으로 관찰하여 사진 1에 나타내었다. 700°C 에서 결정립 형성이 되었으나 평활도가 다소 감소함을 알 수 있었으며, 결정립의 크기가 불균일한 특성을 나타내었다. 750°C 에서 소성한 경우 평활도가 개선되었으며 결정립의 크기가 다소 증가됨을 관찰할 수 있었다. 이는 ITO 하부의 glass 기판이 대략 500°C 에서 열팽창이 유발되기 때문에 소성온도가 증가함에 따라 ITO와 BST 박막 자체의 성장에 영향을 끼친 것으로 생각된다. 이상의 구조적 특성으로부터

사진 1. 소성온도에 따른 BST(50/50) 박막의 AFM 사진

Photo. 1. AFM images of BST(50/50) thin films with annealing temperature.

그림 4는 $0.1 \sim 100\text{kHz}$ 의 인가 주파수에 따른 유전특성의 변화를 나타낸 것이다. 1kHz 에서 380 의 높은 유전상수를 보이고 있으나 주파수에 따른 유전손실의 기복이 관찰되었다. 이는 고온 소성중 ITO 기판의 전기적 특성변화가 유발되는 점과 하부 glass 기판의 열팽창에 따른 균열로 인해 박막의 불균일성이 증가되어 나타난 것으로 생각되며, AFM 사진에서 관찰된 바와 같이 결정립의 균일성에 다소 차이가 있는 점과 표면에 기공이 발생하는 등의 구조적 영향 및 ITO 기판과 Sr의 반응에 따른 이차상 형성에 따른 계면특성의 차이로 인해 유발된 현상으로 사료된다.⁽⁶⁾

그림 5에 온도변화에 따른 유전특성을 나타내었다. 이때 측정 주파수는 1kHz 이었다. 측정온도가 30°C 에서 100°C 까지 증가함에 따라 유전상수의 완만한 감소가 관찰되었다. 이는 배향의 안정성 부족으로 인해 온도에 따른 상변화를 완전히 충족시키지 못하

는 것으로 여겨지며 ITO 기판의 온도에 따른 특성 변화도 작용한 것으로 생각된다.⁷⁾ 이와 같은 유전상수의 감소 경향을 통해 큐리점이 상온 이하로 이동되었음을 예상할 수 있다.⁸⁾

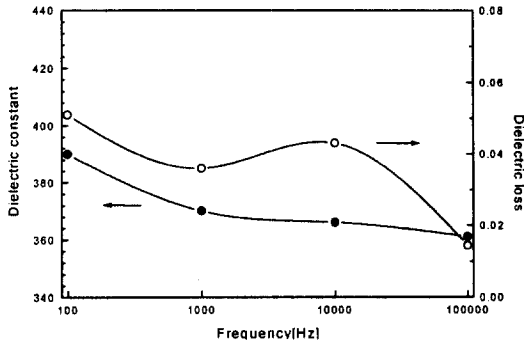


그림 4. 주파수에 따른 BST(50/50) 박막의 유전상수 및 유전손실

Fig.4. Dielectric constant and loss of the BST (50/50) thin films with frequency

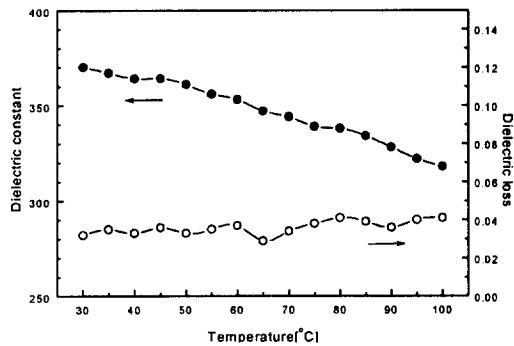


그림 5. 온도에 따른 BST(50/50) 박막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 5. Dielectric constant and loss of the BST (50/50) thin films as a function of temperature

C-V 특성을 측정하여 그림 6에 나타내었다. 인가 전압이 0V에서 5V로 증가함에 따라 완만히 증가하는 특성을 보이다가 3V 범위에서 정전용량의 감소가 확인되었으며, 또한 계면층에서의 이차상에 의한 효과와 전극간 일 함수 차이로 인해 비 대칭성이 유발되었다.⁹⁾

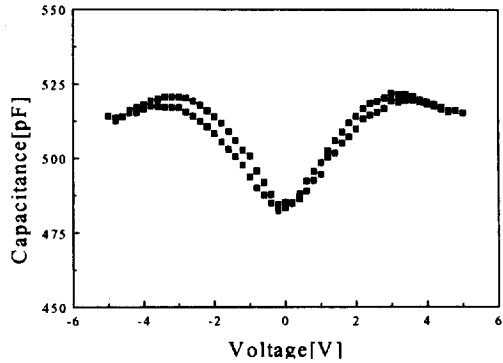


그림 6. BST(50/50) 박막의 C-V 특성
Fig. 6. C-V characteristics of BST(50/50) thin films

BST 박막의 인가전압에 따른 누설전류를 측정하여 그림 7에 나타내었으며, 저전계 영역에서부터 급격한 전류상승을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 큰 누설전류가 관찰된 이유는 유전체내의 이온전류가 차단되지 않고 ITO 기판내의 산소공공을 통해 전도가 유발된 것으로 생각된다. 현재 이러한 누설전류 특징에 대한 정확한 분석은 현재까지 논란이 거듭되고 있으며,¹⁰⁾ 박막제조의 공정변수 및 측정변수 등에 따라 많은 차이를 나타내고 전술한 바와 같이 Ba, Sr, Ti 등 구성물질의 미세한 함량변화에도 많은 차이가 유발된다.

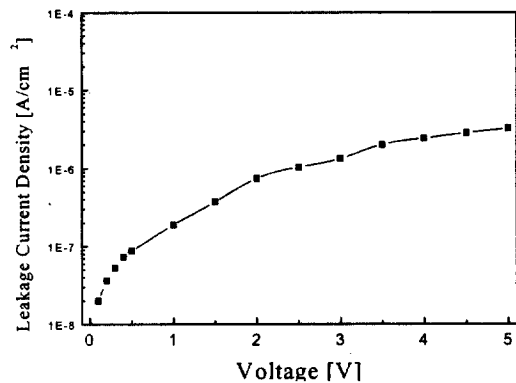


그림 7. BST(50/50) 박막의 누설전류
Fig. 7. Leakage current of BST(50/50) thin films

따라서 결정립의 크기나 회절강도보다는 이차상이 적고 안정한 배향성을 갖는 구조일수록 누설전류가 낮게 측정됨을 예상 할 수 있다.

그림 8에 BST 박막의 TDDB 특성을 나타내었다. 전 시편에 인가전압 0.5V를 인가하여 약 1000초까지의 누설전류특성을 기록하였다. 시간의 변화에 따라 누설전류의 증가는 관찰되지 않았으며, 안정된 값을 유지함을 알 수 있었다. 또한 Schottky 장벽에 기인한 누설전류 억제효과를 기대할 수 없기 때문에 안정한 충전을 유지하지 못하고 하부전극으로 누설되는 전류량이 증가함에 따라 전압인가 초기의 soak time은 크게 나타나지 않은 것으로 생각된다.¹¹⁾

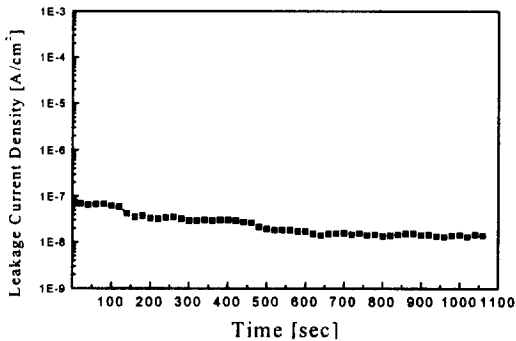


그림 8. BST(50/50) 박막의 TDDB 특성
Fig. 8. TDDB characteristics of BST(50/50) thin films.

4. 결론

본 연구에서는 Sol-Gel법으로 BST(50/50) 박막을 ITO 기판 위에 제조하였으며, 구조적, 유전적 및 전기적 특성을 측정하여 기억소자의 응용가능성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최적의 박막 제조조건은 4회 코팅하고 750℃로 1시간 소성한 경우로 확인되었으며, 이때 박막의 두께는 약 300nm 이었다.
2. 750℃로 1시간 소성한 경우, 이차상이 적은 양호한 페로브스카이트 구조를 확인할 수 있었으며, 수십 nm 크기의 결정립을 관찰할 수 있었다.
3. 상온 1kHz에서의 유전상수 및 유전손실은 각각 370, 3.7%이었다.

4. 인가 주파수 및 온도변화에 따라 유전상수의 변화가 적은 안정한 특성이 관찰되었다.
5. 전압인가에 따라 정전용량은 증가하여 약 3V 범위에서 정전용량이 포화됨을 관찰할 수 있었다.
6. 누설전류는 인가전압 0.5V이하에서 약 10^{-8} A/cm², 1.5V에서 10^{-7} A/cm² 범위의 값을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 Sol-Gel법으로 제조한 BST(50/50) 박막은 높은 유전상수 및 낮은 유전손실 특성을 나타내고 온도에 대한 안정성이 우수하고 낮은 누설전류 값을 가져 메모리 소자용 캐패시터로의 응용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의한 연구결과이며, 이에 감사드립니다. 과제번호 : 98-1-019

참고 문헌

- [1]. 황철성, "고유전율 박막재료의 ULSI-DRAM에서의 응용현황과 전망." 요업 재료의 과학과 기술. Vol.9, No.6, 1994
- [2]. Peng, Cheng-Jien, "Processing/Structure/Property relationships of Barium Strontium Titanate Thin Films for Dynamic Random Access Memory Application", UMI dissertation services, A Bell&Howell Co. 1994.
- [3]. M.C. Gust et al., "Influence of Strontium Concentration on the Microstructure and Electrical properties of Sol-Gel derived Barium Strontium Titanate thin films." Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.433, p.27, 1996
- [4]. 차선용 외, "Ir Thin Films as a Bottom Electrode for High Dielectric (Ba,Sr)TiO₃ Capacitor." 제 4회 한국 반도체 학술대회 논문집, p325, 1997
- [5]. K.D. Budd, S.U. Dye and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PLZT Thin Film ", Brit. Ceram. Proc., Vol. 36, p. 107, 1985
- [6]. "전자재료 세라믹스." 반도체출판사, 1996
- [7]. 광동화 외, "Calculation of Trap Densities between BST/Pt interface from Capacitance-Voltage characteristics and Rapid Thermal Annealing Effect for DRAM Capacitor Application." 제4회 한국 반도체 학술대회 논문집, pp. 347-349

- [8]. 남상옥 외, "반응성 스퍼터링으로 형성된 ITO의 유전체 소성중 특성변화." 대한전기학회 1997년도 하계학술대회 논문집," pp. 1411-1413, 1997
- [9]. 심광택, "PZT(20/80)/(80/20) 이중층 박막의 유전특성 및 메모리소자 응용에 관한 연구," 광운대학교, 석사학위논문, p.38, 1996
- [10]. Takeharu et al, "Dielectric Properties of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ Thin Film Prepared by RF. Sputtering for Dynamic Random Access Memory Application," Jpn.J.Appl.Phys. Vol.33. p.5190, 1994
- [11]. 이광배 외, "강유전성 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 박막 Capacitor의 전류-전압 특성의 온도 의존도", 응용물리(The Korean Physical Society) Vol. 9, No. 1, pp. 46-51, 1996