

sputtering 조건에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 구조적 특성에 관한 연구

A study on the structural properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films with sputtering condition

이문기*	광운대학교 전자재료공학과
류기원	여주전문대학 전자과
배선기	인천대학교 전기공학과
이영희	광운대학교 전자재료공학과

Lee Moon-Kee*	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
Ryu Ki-Won	Dept. of Electronic, Yeo Joo Junior College
Bae Seon-Gi	Dept. of Electric Eng., Inchon Univ.
Lee Young-Hie	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.

ABSTRACT

BaTiO<sub>3</sub> thin films were deposited on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by RF sputtering technique. The structural and crystallographic properties were studied with deposition conditions and annealing temperatures.

Deposition rates and structural properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films were investigated by the SEM, XRD and AFM.

The thickness of BaTiO<sub>3</sub> thin films deposited with optimized conditions was 5200[Å]. The grain size was found to increase remarkably with increasing sputtering power and independent on the sputtering pressure.

(phase)과 치밀한 구조를 나타내어 A 단위로의 두께조절이 가능하다는 장점이 있다. 특히 반도체분야에서는 DRAM 소자의 집적도를 높이기 위한 노력의 일환으로 고유전율 세라믹스 박막 재료의 개발에 많은 연구가 진행되고 있으며, 장차 Giga DRAM급 소자를 개발하기 위해서 단위면적당 정전용량이 큰 차세대 유전체 박막의 필요성이 대두되고 있다.<sup>2,3)</sup> 따라서 상온(300K)에서 수백~수천 이상의 높은 유전율을 갖는 PZT, PLZT, BaTiO<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막들이 유전체 박막의 주된 연구 대상이 되고 있으며,<sup>4,5)</sup> 이중 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스 박막은 상대적으로 열적 안정성이 우수하고 큰 1차 전기광학계수를 지니고 있어 전기광학소자의 실용 가능성이 또한 보고되고 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 300[°C]의 기판온도에서 RF Sputtering 법으로 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 제작하였으며 최적의 증착조건을 알아보기 위해 Ar/O<sub>2</sub> gas pressure, RF power 및 열처리 온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 구조적 및 결정학적 특성을 측정하였다.

1. 서 론

최근 정보 통신 산업의 발달에 따라 전자부품의 소형화, 집적화가 급속히 진행되어 세라믹스 박막 제조 기술은 소자를 소형화, 고기능화 하는데 있어 핵심 기술로 인식되고 있다.<sup>1)</sup> 즉, 세라믹스 박막은 bulk에 비해 상당히 낮은 온도에서 제조가 가능하며 화학양론적으로 균일한 상

2. 실험

2-1. 박막의 제조

본 연구에서 사용한 RF sputtering machine(Anelva, SPF-201B)은 RF와 DC power를 겸용으로 사용할 수 있으며, RF power와 DC power의 파동간섭에 의한 DC power 쪽으로의 고주파 간섭을 방지하기 위하여 power matching box로부터 DC power 발생기까지의 폐회로에 RLC (Resistor-Inductor-Capacitor) filter가 연결되어 있다.

최적 증착조건을 결정하기 위해 박막 증착시 사용한 기판은 그림 1과 같으며, Si(100) wafer(boron-doped p-type,  $\rho=6\sim8[\Omega]$ )위에 SiO<sub>2</sub>층과 Pt를 하부전극으로 구성하였다.

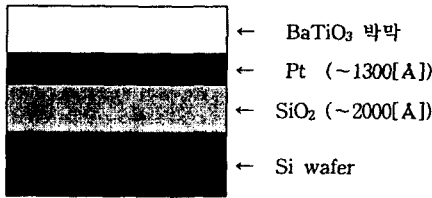


그림 1. 제작시편의 단면도

기판은 wafer를 10×10[mm<sup>2</sup>]의 크기로 laser sawing한 후, T.C.E (trichloroethylene), acetone, alcohol, 정·중류수 순으로 초음파 세척하여 기판 표면에 잔류하는 불순물을 제거하고 spinner를 30초 동안 4000[rpm]으로 회전시켜 기판의 습기를 제거한 후 사용하였다.

박막 표면의 morphology를 고려하고 최대한 증착율을 높이고자 기판과 BaTiO<sub>3</sub> target (Anelva, JAPAN  $\phi=4$  [inch]) 간의 거리를 10[cm]로 고정하고 진공압력이 2×10<sup>-7</sup>[torr]가 될 때까지 배기시켰다. 적정 진공압력에 도달한 후 5~20[mTorr]의 동작압력을 유지하기 위해 Ar gas와 O<sub>2</sub> gas를 1/1의 비로 chamber안에 인입시켰다. Ar gas와 O<sub>2</sub> gas의 flow rate는 mass-flow controller로 조절하였으며, 30[min]간의 presputtering을 행한 후, BaTiO<sub>3</sub> 박막을 증착하였다.

증착시 sputtering pressure, power, time 등의 조건을 변화시켜 최적 증착조건을 조사하였다.

증착된 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 결정화하기 위해 550~700[°C]의 온도 범위에서 1[hr] 동안 열처리하였다. 이때 열처리 온도상승률은 300[°C/hr]로 하였으며 자연 냉각시키는 CFA (Conventional Furnace Annealing)법을 사용하였다.

## 2-2. 측정

표 1은 본 실험에서 사용한 증착조건을 나타낸 것이다.

표 1. BaTiO<sub>3</sub> 박막 제조시의 증착조건

증착 조건	변화량
* Ar/O <sub>2</sub> 비	1/1
* Ar pressure	10, 12, 15, 20[mTorr]
* RF power	60, 80, 100, 120, 140[W]
* 열처리온도	550, 600, 650, 700 [°C]

증착시 Ar/O<sub>2</sub> pressure, RF power에 따른 증착율의 변화와 열처리온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 미세구조적 특성은 주사 전자현미경(SEM)과 AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

열처리온도에 따른 결정화 과정과 결정상의 변화는 X-ray generator(D/MAX-IIIc, Rigaku)를 사용하여 회절각 (2 $\theta$ ) 20°~60° 범위에서 X-선 회절분석을 통해 관찰하였으며, 사용한 X-선은 CuK <sub>$\alpha$</sub> 1-line( $\lambda=1.542$ [Å])이며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.04[deg.], 4[deg./min]이었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 sputtering 압력과 power에 따른 증착율의 변화를 나타낸 것으로 압력이 증가함에 따라 증착율은 감

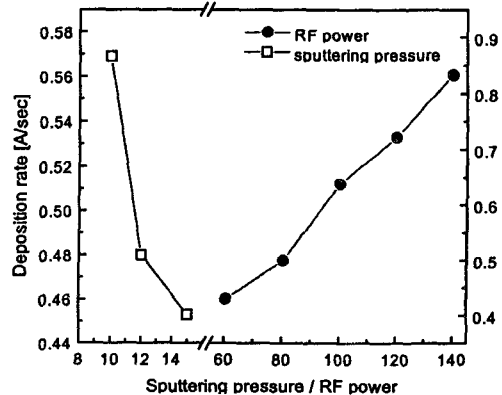


그림 2. RF sputtering시 압력과 power에 따른 증착율

소하였으며, 이는 sputtering된 target물질 원자의 mean free path가 압력 증가에 따라 감소되어 기판에 도달하는 원자의 양이 감소하는 것에 기인한 것이다. 반면 RF power의 증가에 따라 증착율은 증가하였으며 AFM으로 살펴본 박막의 표면 평활도는 감소하는 경향을 나타내었다.

사진 1은 sputtering pressure 10[mTorr], power 100W에서 2[hr] 증착 시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 파단면 SEM 사진으로 박막의 두께는 약 4600[Å]이었다.

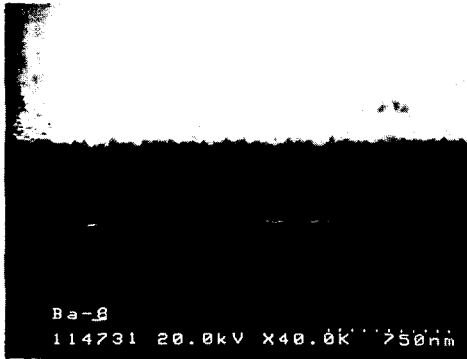


사진 1. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 단면 SEM사진

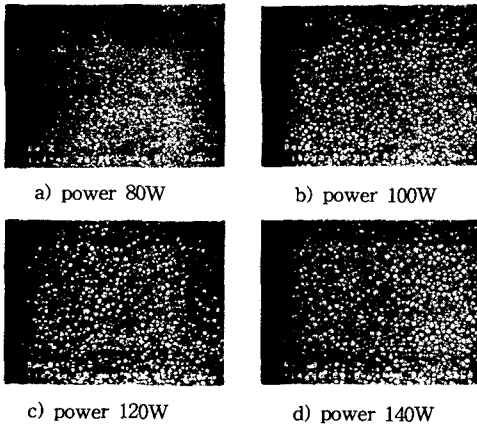


사진2. RF power에 따른 박막의 표면 SEM사진

사진 2는 RF power에 따른 박막의 표면 사진으로 power 증가에 따라 grain size가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, grain size는 700Å 정도이었다. 또한 박막의 평활도 및 박막의 치밀함은 power가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

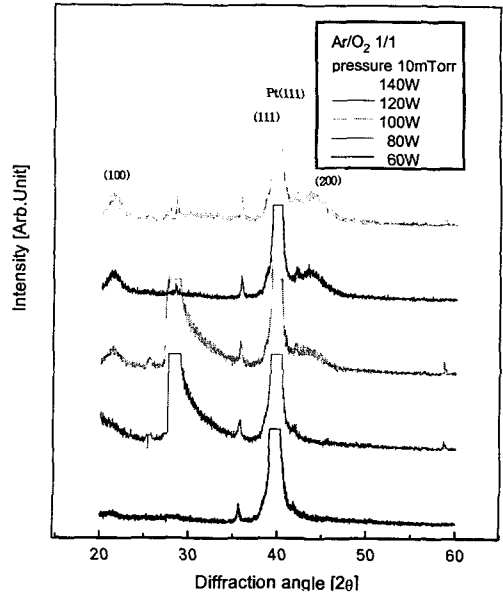


그림 3. RF power에 따른 박막의 X선 회절 모양.

그림 3은 sputtering시 power에 따른 박막의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. power의 증가에 따라 BaTiO<sub>3</sub> (100),(200),(111)peak가 관찰되어 tetragonal phase의 박막이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 하부전극재료인 Pt(111) peak가 (2θ) 40°에서 강하게 나타나지만 그림에서는 (2θ) 39°에서의 BaTiO<sub>3</sub> (111) peak임이 확인되었으며, 이 peak는 RF power에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 4는 열처리 온도에 따른 박막의 X선 회절 모양을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화가 진행되어 peak의 intensity가 증가함을 알 수 있었다. 그러나 700℃ 이상에서는 과잉열처리에 의해 기판과 박막간의 bridge 현상이 증가되어, 박막 표면의 평활도는 급격히 감소함을 관찰할 수 있었다.

이상의 결정학적 및 구조적 특성으로부터 최적 증착조건은 sputtering pressure 10[mTorr], RF power 120[W]에서 얻어졌으며, 최적 열처리온도는 650[℃] 이었다.

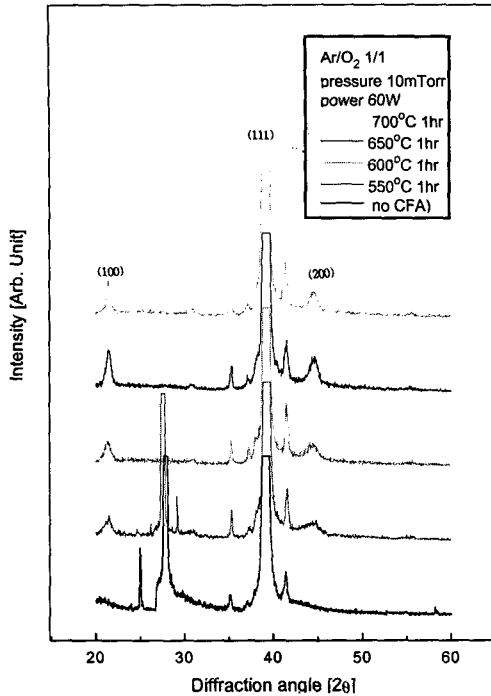


그림 4. 열처리온도에 따른 X선 회절 모양.

#### 4. 결 론

Ar/O<sub>2</sub> gas와 300[°C]의 기판온도에서 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 RF sputtering법으로 제작하였으며, 증착조건 및 열처리온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 구조적, 결정학적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최적증착조건은 sputtering pressure 10[mTorr], RF power 120[W]였으며, 2[hr] 증착한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 두께는 5200[Å]정도였다.

2. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정화 열처리조건은 650[°C], 1[hr]이었다.

3. RF power의 증가에 따라 증착율과 grain size는 증가하여 약 700Å이 되었으며, 반면에 박막 표면의 평활도 및 치밀도는 감소하였다.

4. XRD 패턴으로 부터 BaTiO<sub>3</sub> (111),(100),(200)peak를 관찰할 수 있었으며, 열처리전에는 pseudocubic의 결정구조를 갖는 다결정체의 특성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. 박막기술의 현황과 전자부품에의 응용, 산업정보기술연구원, 1991
2. 황철성, "고유전율 박막 재료의 ULSI-DRAM에서의 응용 현황과 전망", 요업재료의 과학과 기술, Vol.9, No.6, pp.605-611, 1994
3. T. Kuroiwa et al., "Dielectric properties of (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> thin film prepared by RF Sputtering for Dynamic Random Access memory application", Jpn.J. Appl.Phys., Vol.33, pp.5187-5190, 1994
4. K. Abe et al., "PZT thin film preparation on Pt-Ti electrode by RF Sputtering", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.30, 1991
5. K. Ijima et al., "Preparation and properties of Lead Zirconate-Titanate thin films", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.30, 1991
6. T. Horikawa et al., "Preparation and properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin film by RF magnetron sputtering", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.32, pp.4115-4117, 1993