

## RF Sputtering법에 의한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 세라믹 박막의 구조적 특성에 관한 연구

### A study on the structural properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Ceramics Thin Films by RF Sputtering Technique

신승창*	광운대학교 전자재료공학과
정장호	광운대학교 전자재료공학과
배선기	인천대학교 전기공학과
이영희	광운대학교 전자재료공학과

Shin, Seung-Chang*	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
Chung, Jang-Ho	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
Bae, Seon-Gi	Dept. of Electric Eng., Inchon Univ.
Lee, Young-Hie	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.

#### ABSTRACT

(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin film capacitors were prepared on SiO<sub>2</sub>/Si(100)wafer by RF sputtering technique. The structural and crystallographic properties were studied with deposition conditions and annealing temperatures. Microstructural properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films were investigated by the SEM, XRD. The thickness and grain size were studied for the varying of RF power and temperature.

#### 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 낮은 온도에서 제조가 가능하며 화학양론적으로 균일한 상(phase)과 치밀한 구조를 나타내어 A 단위로의 두께조절이 가능하다는 장점이 있다. 특히 반도체분야에서는 DRAM 소자의 집적도를 높이기 위한 일환으로 고유전을 세라믹 박막 재료의 개발에 많은 연구가 진행되고 있

으며, ULSI DRAM 및 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)등의 기억소자의 고집적화가 진행됨에 따라 적은 면적에서 높은 전하축적능력을 갖는 박막 캐패시터의 재료에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 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 연구대상이 되고 있으며,<sup>4),5)</sup> 이러한 재료 중 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>계 유전체 박막은 유전율이 높고 열적 안정성이 뛰어나며 분극반전시 피로현상을 나타내지 않고 절연특성이 우수하여 낮은 누설전류

특성을 요구하는 고집적 DRAM용 유전체 박막으로 기대되고 있는 재료이다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 우수한 장점을 가진 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막을 RF sputtering법으로 제조하였으며, Ar:O<sub>2</sub> gas pressure, RF power 및 열처리 온도에 따른 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 구조적 및 결정학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1 박막의 제조

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

박막 증착시 사용기판은 그림 1과 같으며, Si(100) wafer(boron-doped p-type,  $\rho=6\sim8[\Omega\text{-cm}]$ )위에 SiO<sub>2</sub>층으로 구성하였다.

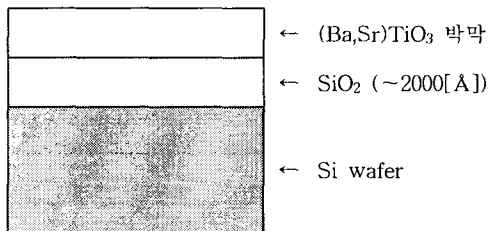


그림 1. 제작시편의 단면도.

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

박막 표면의 morphology를 고려하고 최대한 증

착율을 높이고자 기판과 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 타겟 (Super-conductive Comp.Inc, USA,  $\phi=4[\text{inch}]$ )간의 거리를 10[cm]로 고정하고 진공압력이  $2\times 10^7[\text{torr}]$ 가 될 때까지 배기 시켰다. 적정 진공압력에 도달한 후 5~20[mTorr]의 동작압력을 유지하기 위해 Ar gas와 O<sub>2</sub> gas를 80:20의 비로 chamber안에 인입시켰다. Ar gas와 O<sub>2</sub> gas의 flow rate는 mass-flow controller로 조절하였으며, 30[min]간 presputtering을 행한 후, 박막을 증착하였다.

증착시 sputtering pressure, power 등의 조건을 변화시켜 증착조건을 조사하였다.

증착된 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막을 결정화하기 위해 450~750[°C]의 온도 범위에서 RTA(Rapid Thermal Annealing)법으로 1시간 열처리 하였다

### 2-2 측정

표 1은 본 실험에서 사용한 증착조건을 나타낸 것이다

표. 1 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막 제조시의 증착조건

증착 조건	변화량
* Ar:O <sub>2</sub> 비	80:20
* sputtering pressure	5, 8, 10, 12, 15[mTorr]
* RF power	60, 70, 80, 90, 100[W]
* 열처리 온도	450, 500, 550, 600, 650, 700, 750[°C]

RF power에 따른 증착율의 변화와 열처리온도에 따른 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 미세구조적 특성은 주사 전자현미경(SEM)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  $\alpha$  1-line( $\lambda=1.542[\text{Å}]$ )이며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.01[deg.], 4[deg./min]이었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 RF power에 따른 증착율의 변화를 나타낸 것으로 RF power의 증가에 따라 박막의 두께도 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 RF power 증가에 따라 스퍼터링 되는 분자수가 늘어나는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

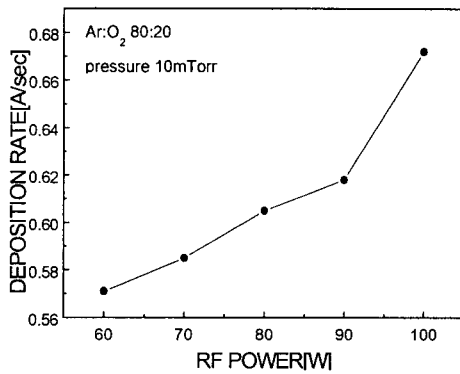


그림 2 RF power에 따른 증착율

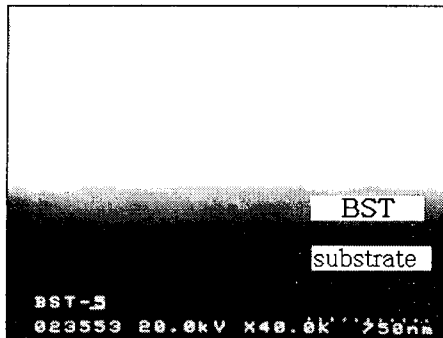


사진 1. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 단면 SEM사진

사진 1은 RF power 100[W], Ar:O<sub>2</sub>는 80:20에서 증착시킨 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 파단면 SEM 사진으로 박막의 두께는 2400 Å이었다.

사진 2는 RF power에 따른 박막의 표면 사진으로 power 증가에 따라 결정립의 크기는 증가하였으며, 박막의 평활도 및 박막의 치밀함은 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 3은 sputtering시 RF power에 따른 박막의 X-선 회절모양을 나타낸 것이며, RF power의

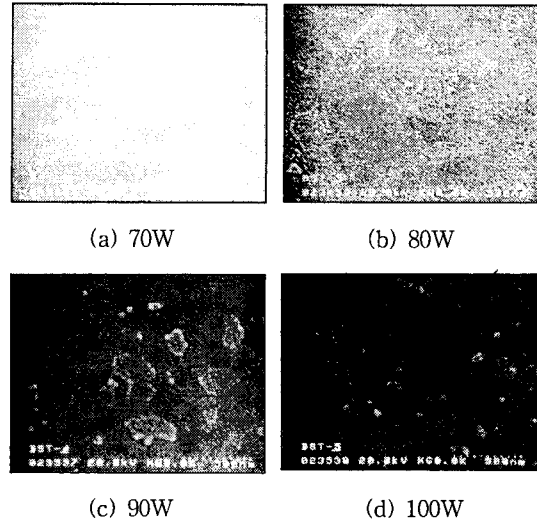


사진 2. RF power에 따른 박막의 표면 SEM사진

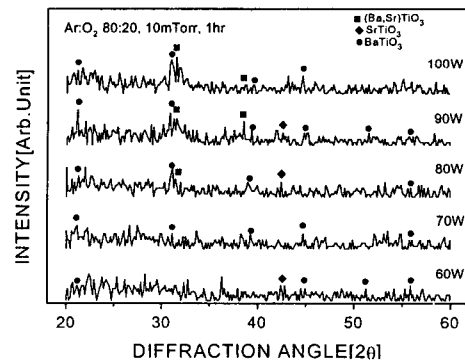


그림 3. RF power에 따른 박막의 X-선 회절 모양

증가에 따라 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (110) 피크의 강도가 강해지는 것이 관찰되었으며, 이는 RF power함에 따라 스퍼터링되는 타겟 이온의 수가 증가하여 기판과 타겟 이온 간의 충돌에 의해 생성된 열이 기판을 가열하여 결정 격자 생성에 필요한 에너지를 공급하였기 때문이라 사료된다.<sup>(6,7)</sup>

그림 4는 열처리온도에 따른 박막의 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. 열처리온도의 증가에 따라 결정화가 진행되는 것을 회절피크의 강도가 증가하는 것으로부터 확인할 수 있었다.

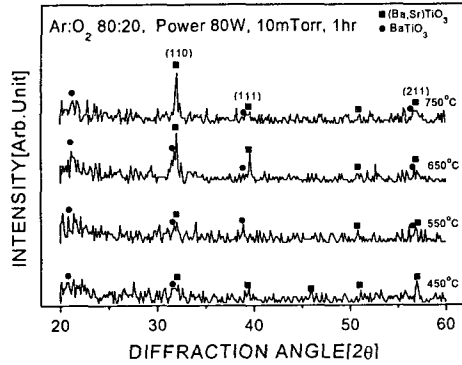


그림 4. 열처리온도에 따른 박막의 X-선 회절모양

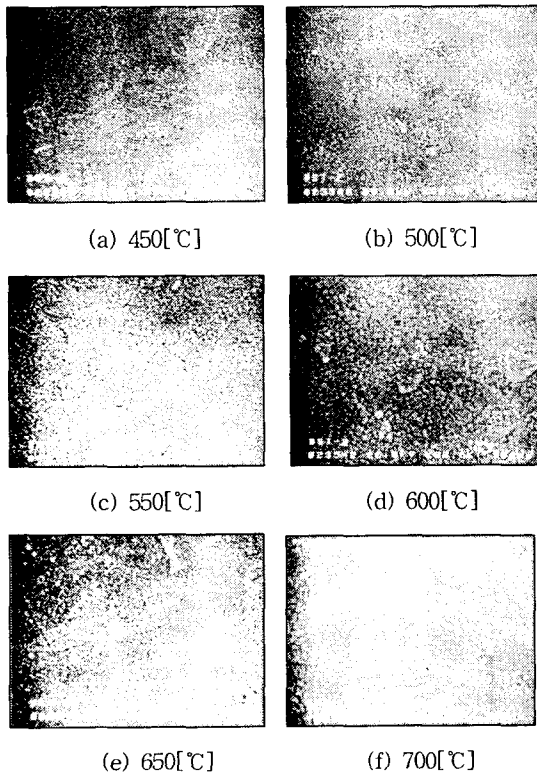


사진 3. 열처리온도에 따른 박막의 표면 사진

사진 3은 열처리온도에 따른 박막의 표면 사진으로 열처리온도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 커졌으나, 700[°C] 이상의 온도에서는 과잉 열처리에 의하여 박막표면에 균열이 관찰되었다. 박막의 제특성을 고려하여 650[°C]의 온도가 박막제조에 가장 적합하다고 결정하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF sputtering법으로 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막을 제조하였으며, 증착조건 및 열처리온도에 따른 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 구조적, 결정학적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. RF power의 증가에 따라 박막의 두께도 증가하였으며, pressure 10 [mTorr], RF power 100[W]에서 1시간 증착한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 두께는 2400[Å]이었다

2. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 결정화 열처리 조건은 650[°C], 1시간이었다

3. RF power의 증가에 따라 결정립의 크기는 증가하였다.

4. XRD 회절분석으로부터 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (110), (111), (211) 피크를 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, Vol9, 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”, JpnJ.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] Kay, E.et al., “Handbook of Ion-Beam Processing Techonlogy”, Noyes, New Jersey, p.170, 1989
- [7] Muller, K. H., J.Appl.Phys.,Vol.59, p.2803, 1986