

Sputtering법에 의한 BaTiO₃ 박막의 상형성에 관한 연구

안재민 · 최덕균 · 김영호*

한양대학교 무기재료공학과

*한양대학교 재료공학과

(1993년 4월 26일 접수)

Phase Formation of BaTiO₃ Thin Films by Sputtering

Jae-Min Ahn, Duck-Kyun Choi and Young-Ho Kim*

Dept. of Inorg. Mat. Eng. Hanyang University

*Dept. of Mat. Eng. Hanyang University

(Received April 26, 1993)

요 약

BaTiO₃ 분말로 정수압 성형을 한 후, 1360°C에서 3시간 소결하여 소결밀도 97%, 평균입경 30 μm인 직경 3 inch의 sputtering용 target을 제조하였다. 이들 target을 사용하여 Si 및 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 BaTiO₃ 박막을 증착한 후 다양한 열처리과정을 거쳐 결정화 및 기판과의 반응양상을 관찰하고 전기적 특성을 측정하였다. 결정화를 위한 후속열처리는 두 기판 모두 600°C ~ 800°C의 온도 범위에서 5~20시간의 furnace annealing이 요구되었다. Si기판의 경우 700°C 이하의 온도에서는 10시간까지 열처리시 기판과의 반응이 억제되었고 이때의 유전상수는 30이었다. 그러나 열처리시간 및 온도가 그 이상으로 증가함에 따라 기판과의 반응에 의한 silicate상이 생성되어 유전상수가 감소하였다. Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 증착한 BaTiO₃ 박막의 경우는 Si기판의 경우와 동일한 조건에서 열처리시 기판과의 반응은 상당히 억제되었으나, 700°C 이상 열처리하면 Pt 전극층내의 각 층간의 반응이 시작되었다. Pt 전극층의 안정성이 유지되는 600°C에서는 장시간 열처리에도 기판과의 반응이 효과적으로 억제되면서 결정화가 증진되어 유전상수도 110으로 증가하였다.

ABSTRACT

BaTiO₃ sputtering targets of 3 inch diameter were prepared by sintering the CIP (Cold Isostatic Pressing) compacts at 1360°C for 3 hrs. The apparent density and grain size were 97% and 30 μm, respectively. After BaTiO₃ films were deposited on Si and Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using these targets, films were annealed at various conditions and the crystallization behavior, reaction with the substrate and the electrical properties were investigated. The films on both substrates required 5~20 hrs furnace annealing for crystallization at the temperatures from 600°C to 800°C. For the films on Si substrate, interaction between the film and the substrate was suppressed up to 700°C for 10 hrs and the relative dielectric constant was 30. As the annealing temperature and time were increased, the relative dielectric constants of the films decreased due to the formation of silicate phases through the reaction with the substrate. For the BaTiO₃ films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate, the reaction with the substrate was further reduced when the annealing condition was identical to that for Si substrate, but the reaction between the layers in Pt electrode took place above 700°C. When the films were annealed at 600°C where the stability of Pt electrode was sustained, relative dielectric constant was increased to 110 since the reaction with substrate was effectively reduced even for a longer annealing time and the crystallization was enhanced.

1. 서 론

최근 급속히 발전하고 있는 반도체 산업에서 정보를 저장하는 기능을 담당하는 thin film capacitor는 소자의 크기가 극소화되고 전원의 차단에 의한 정보의 손실을 방지하는 기능의 필요에 따라 기존의 SiO_2 , Si_3N_4 대신 강유전체로의 응용이 연구되고 있다³⁾. 이 중 BaTiO_3 는 Pb를 포함한 다른 강유전체에 비해 화학적 안정성이 우수하여 특성의 신뢰도가 우수한 장점이 있다. 이와 같은 BaTiO_3 박막을 제조하는 방법에는 여러가지 증착법이 사용되고 있으나, sputtering법은 박막에 비교적 불순물이 적고 공정조건에 따른 특성의 변화가 적은 장점이 있어 많은 연구가 진행되어 왔다⁴⁻⁷⁾.

기존의 문헌^{3,8)}에 의하면 sputtering법으로 증착시킨 BaTiO_3 박막이 결정질이기 위해서는 700°C 이상의 고온에서 증착해야 하고 후속열처리의 경우도 930°C 에서 1200°C 까지의 고온을 필요로 하게 된다. 또한 이러한 기존의 연구에서는 결정질 박막을 제조하였다 하더라도 그 두께가 대체로 $1\ \mu\text{m}$ 이상으로서 정전용량의 확보가 어렵게 된다. 따라서 정전용량의 확보를 위해서는 두께가 얇으면서도 유전율이 확보되는 박막의 제조가 필요하다. 그러나 초고집적 소자로서의 응용을 위해 Si를 기판으로 사용하는 경우, 두께가 얇아질수록 후속열처리 온도가 위와 같이 높을 때 기판과의 반응이 심하여 유전특성의 저하가 우려된다⁴⁾.

따라서 본 연구에서는 먼저 sputtering용 target을 소결법으로 제조하여 구입한 target과 기본적인 물성을 비교하고 이들을 사용하여 증착한 박막의 조성, 상형성 거동, 유전상수 등을 측정하여 제조한 target의 사용 가능성을 대체적으로 검토한 후 제조한 target을 사용하여 RF magnetron sputtering법으로 박막을 증착하고자 한다. 이때 기판으로는 Si 및 ULSI 공정상에서 하부전극으로 사용이 기대되는 Pt를 확산방지막으로 증착한 Si를 사용하여 비정질상태로 증착된 BaTiO_3 박막을 열처리하여 결정화시킬 때 기판과의 반응양상을 비교하고자 한다. 또한 확산방지막의 열적 안정성을 유지하면서 결정화를 최대로 하는 조건을 도출하고 이러한 결정화에 따른 전기적 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. BaTiO_3 박막 증착용 sputtering target 제조

BaTiO_3 박막을 RF magnetron sputtering법으로 증착하기 위한 sputtering target의 제조공정을 Fig. 1에 나

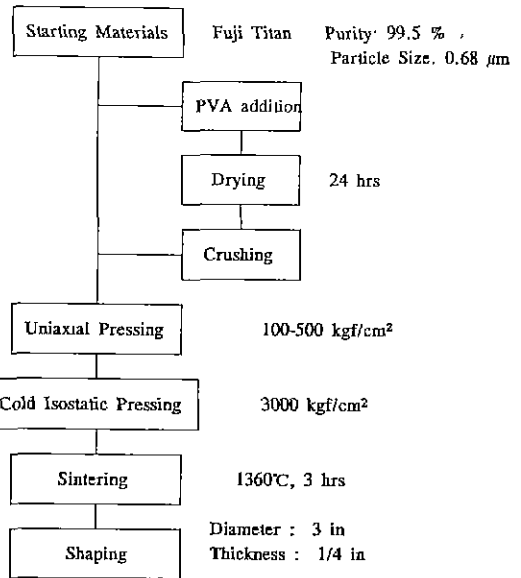


Fig. 1. Process flow diagram for BaTiO_3 target.

타내었다. 출발원료로는 Fuji Titan사의 순도 99.5%, 평균입径 $0.68\ \mu\text{m}$ 의 분말을 사용하였다. 성형성 증진과 불순물에 의한 오염여부를 확인하기 위해 이 분말에 성형조제 PVA(Poly Vinyl Alcohol)를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것으로 나누어 준비하였다. 이 중 성형조제를 첨가한 것은 교반기로 상온에서 8시간 혼합시킨 후 120°C 에서 24시간 건조시키고 분쇄하였다.

이들 분말을 직경 $105.95\ \text{mm}$ 의 disk mold에 넣고 약 $500\ \text{kgf/cm}^2$ 으로 일축가압성형 후 $3000\ \text{kgf/cm}^2$ 으로 정수압성형하여 직경 $98\ \text{mm}$ 의 성형체를 얻었다. 이 중 PVA를 첨가한 성형체는 유기물제거를 위해 350°C 에서 2시간 유지시킨 후, 순수한 성형체는 직접 공기중 1360°C 에서 3시간 각각 소결하였다. 최종적으로 이 소결체를 sputtering system에 장착시키기 위해 상하부 및 측면을 연마하여 직경 3 in, 두께 1/4 in.의 disc 형태의 sputtering용 target으로 제조하였다.

2.2. BaTiO_3 박막의 제조 및 특성 분석

제조한 target으로 BaTiO_3 박막을 native oxide를 제거한 Si(100)와 Pt/Ti/ SiO_2 /Si(111) 기판위에 RF magnetron sputtering법으로 증착하였으며 이때 사용된 sputtering system은 upper sputtering 방식으로서 Fig. 2에 나타내었다.

Pt층이 있는 기판의 경우 Pt만을 하부전극으로 증착하면 PtSi 의 형성이 문제가 되므로 SiO_2 를 증착하여 Si의

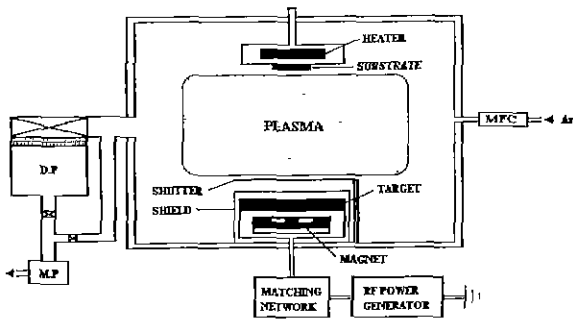


Fig. 2. Schematic diagram of RF magnetron sputtering system.

Table 1. Sputtering Condition for BaTiO₃ Films

Target	BaTiO ₃ ceramic
Target diameter	3 inch(76.2 mm)
Substrate	bare Si wafer, Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Substrate temperature	300°C
Target-substrate distance	40 mm
Sputtering gas	Ar
Sputtering time	3.5 hr
Gas pressure	3.3 mtorr
RF input power	80 W
Film thickness	3000 Å
Deposition rate	14.3 Å/min

확산을 방지시켰고 Pt와 SiO₂의 접착을 양호하게 하기 위해 Ti를 증착하였다^{9,10)}. 이때 SiO₂는 열산화법으로 600 nm, Pt와 Ti는 sputtering법으로 각각 100 nm씩 증착하였다. BaTiO₃ 박막의 두께는 300 nm 정도이며 증착속

Table 2. Various Annealing Conditions of BaTiO₃ Film

Temp.	Bare Si(100) wafer				Pt/Ti/SiO ₂ /Si(111)			
	Time				Time			
600°C	30 sec	5 hr	10 hr	20 hr	30 sec	5 hr	10 hr	20 hr
700°C	30 sec	5 hr	10 hr	—	30 sec	5 hr	10 hr	20 hr
800°C	30 sec	5 hr	10 hr	—	30 sec	5 hr	—	—
900°C	30 sec	60 sec	60 min	—	30 sec	60 sec	30 min	60 min
1000°C	30 sec	60 sec	—	—	30 sec	60 sec	30 min	60 min
2 step annealing: 600°C 5 hr → 800°C 5 hr								

Table 3. Green Density, Apparent Density and Grain Size of Targets

	Green Density	Apparent Density	Grain Size
Sintered target	3.87 g/cm ³ (64.3%)	5.84 g/cm ³ (97.0%)	30 μm
Commercial target	—	5.99 g/cm ³ (99.5%)	3 μm

도와 박막의 균질성을 고려하여 증착시 변수인 RF power와 Ar압력을 비롯한 여러 조건으로부터 최적조건 (Table 1)을 구하여 본 실험에 사용하였다.

이와같이 증착한 비정질박막을 결정화하기 위하여 온도는 600°C에서 1000°C까지, 시간은 30초에서 20시간까지의 다양한 조건으로 RTA(Rapid Thermal Annealing) 및 furnace annealing하였다(Table 2). 이때 2단계 열처리공정은 비정질박막의 핵형성과 입성장을 보다 효과적으로 시키기 위해 시도했다. 이상과 같이 열처리한 박막의 결정구조 고찰을 위해 XRD(Rigaku, RAD-C) 분석을 하였다.

또한 BaTiO₃ 박막의 전기적 특성 측정을 위해, 증착된 박막위에 직경 0.55 mm의 Al dot형 전극을 evaporation법으로 증착하여 bare Si기판의 경우는 MOS(Metal-Oxide-Semiconductor), Pt층이 있는 기판의 경우는 MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조로 제조하여 C-V(HP 4284 A. Precision LCR meter), I-V(HP 4145 B) 측정을 하였다.

3. 실험결과

3.1. BaTiO₃ 박막증착용 sputtering target

일반적으로 sputtering target이 갖추어야 할 조건은 고밀도로서 내부기공이 적어야 하고, 불순물, 첨가물이 배제되어야 하고, 열 및 이온충돌에 의한 충격에 강해야 하는 것 등을 들 수 있다¹¹⁾.

이를 위해 먼저 소결체의 성형밀도 및 소결밀도를 절보기 비중법으로 측정하였고 평균입경을 광학현미경으로 관찰하여 Cerac사에서 구입한 target의 특성과 비

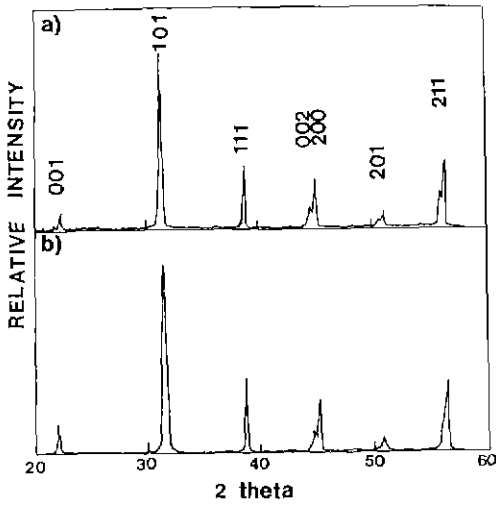
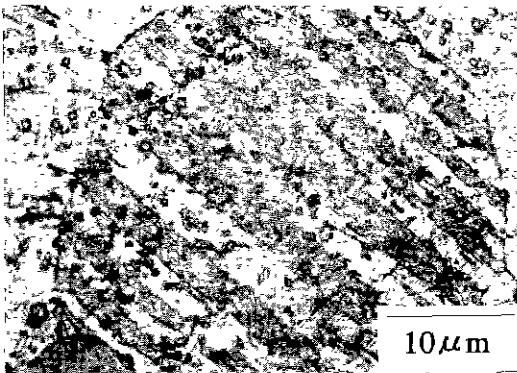
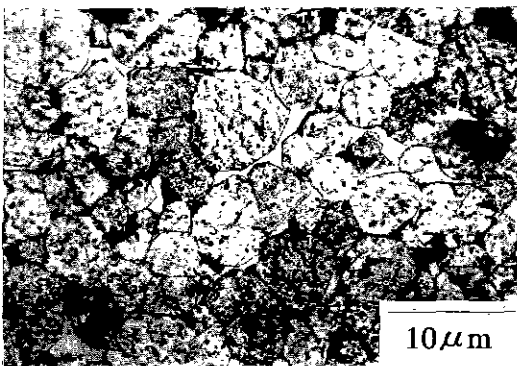


Fig. 3. XRD patterns of BaTiO₃ from (a) sintered, and (b) commercial target.

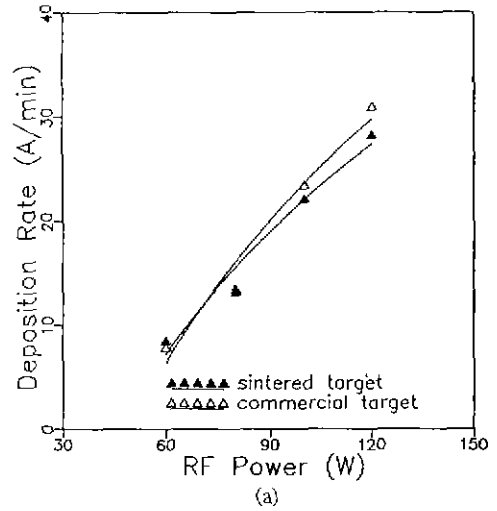


(a)

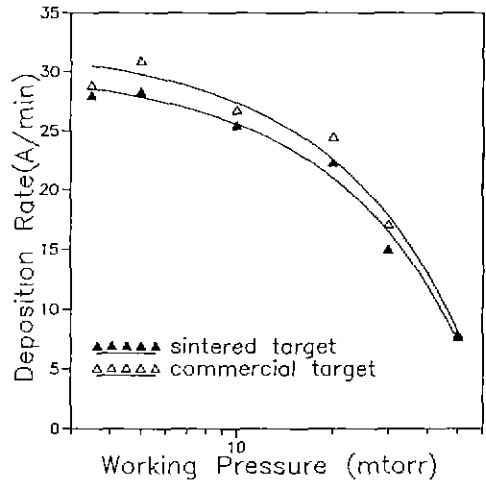


(b)

Fig. 4. Optical micrographs of BaTiO₃ (a) sintered, and (b) commercial target.



(a)



(b)

Fig. 5. Deposition rate as a function of (a) RF power, and (b) Ar pressure.

교하여 Table 3에 나타내었다. PVA를 첨가한 분말과 첨가하지 않은 분말의 성형밀도는 동일 압력으로 가압 성형했을 때 차이가 없었고 성형성 향상으로 조작성이 보다 용이한 이점이 있었다. 제조한 target의 성형밀도는 3.80~3.94 g/cm³로 이론밀도 (6.017 g/cm³)의 63~65.4%였고, 소결밀도는 5.80~5.88 g/cm³으로 96~97.7%의 값을 가졌다. 한편 Cerac사의 target은 5.99 g/cm³으로 이론밀도의 99.5%였다.

소결체의 상분석 결과 모두 BaTiO₃ tetragonal phase로 확인되었고 이를 Cerac사의 target의 경우와 비교하여 Fig.3에 나타내었다. 소결체의 미세구조를 광학현미경으로 관찰한 결과 입경은 약 30 μm, Cerac사의 target은

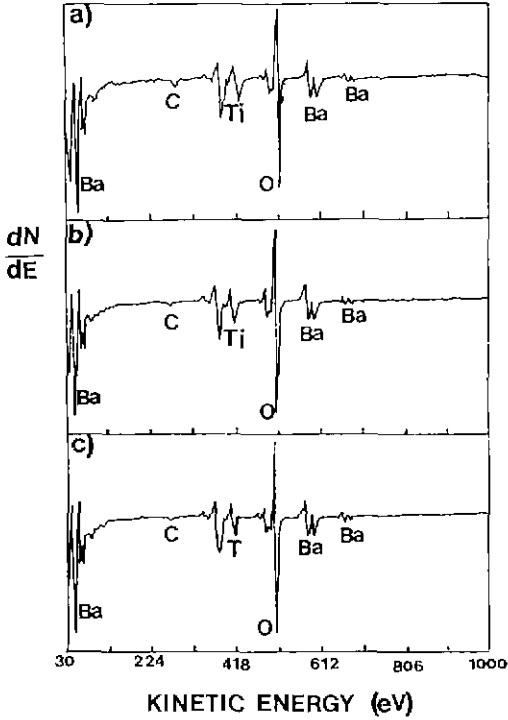


Fig. 6. AES from the (a) standard sample, and the films deposited using the (b) sintered, and (c) commercial target.

약 3 μm로 관찰되었으며 제조한 target의 경우 분역(dielectric domain) 구조가 관찰되었으며 이를 Fig. 4에 나타내었다.

그리고 이와 같이 제조한 target과 구입한 target을 사용하여 박막증착시 RF power 및 Ar 압력에 따라 증착속도가 거의 동일하고(Fig. 5) AES 분석 결과 6초간 sputter etching한 후의 박막의 표면조성이 거의 동일한 것(Fig. 6)으로 나타났다. 이 경우 carbon성분이 미소하게 검출되는 것은 분석시 잔류 carbon에 의한 오염으로 더 깊이 sputter하여 분석하면 없어지므로 박막에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 또한 동일한 열처리 결과 결정화도가 비슷하고 상형성 거동이 유사하였으며 bare Si기판위에 증착하여 열처리 후 유전상수 측정 결과, 최대 20~30의 유사한 값을 가졌다. 이를 통해 target간의 소결밀도 및 입경크기의 차이가 박막의 물성에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

3.2. BaTiO₃ 박막의 결정화

3.2.1. Si기판위에 증착한 박막

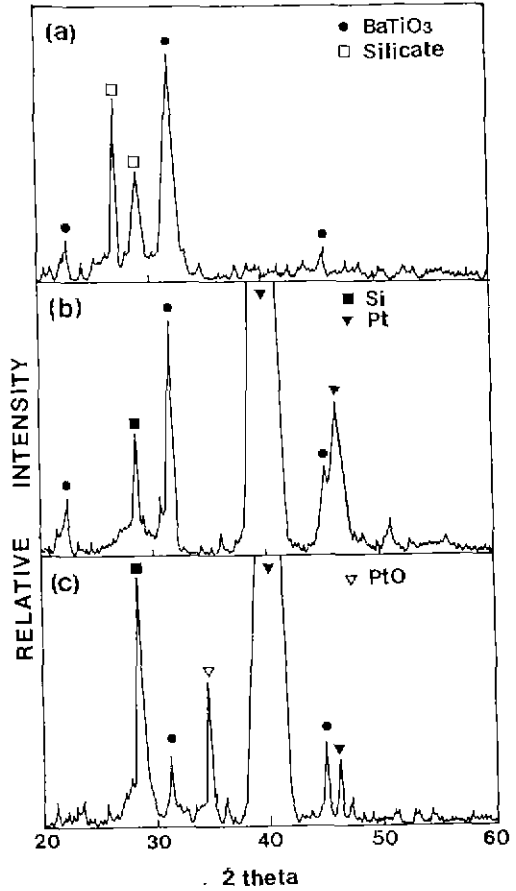


Fig. 7. XRD patterns from the annealed films. (a) 600°C -20 hr, Bare Si wafer substrate (b) 600°C -20 hr, Pt/Ti/SiO₂/Si substrate (c) 1000°C -30 min, Pt/Ti/SiO₂/Si substrate

제조한 target을 사용하여 Si기판(p type 100) 위에 증착한 박막은 비정질이었다. 이를 결정화한 후 XRD 분석한 결과 600°C에서 10시간 열처리한 시편의 경우는 결정화도가 작았고 20시간의 경우 결정화가 상당히 증진되었으나 Si와 박막 사이의 계면반응으로 인한 Ba₂Ti₂Si₂O₈ silicate상이 관찰되었다(Fig. 7(a)). 그러나 열처리 온도가 증가에 따른 결정화 증가는 거의 나타나지 않았고 900°C 이상에서는 1시간 열처리시 계면반응이 심하여 BaTiO₃상은 소멸되고 Ba₂Ti₂Si₂O₈ silicate상이 박막전체를 차지하게 됨을 알 수 있었다. 한편 900°C, 1000°C의 고온에서 RTA 처리한 경우도 결정화는 이루어지지 않았다.

3.2.2. Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 증착한 박막

고온 또는 장시간 열처리시 Si의 확산을 방지하고 sili-

Table 4. Relative Dielectric Constants of the Films

Bare Si(100) wafer		Pt/Ti/SiO ₂ /Si(111)	
Annealing condition	ϵ_r	Annealing condition	ϵ_r
600°C, 10 hr	20	800°C, 5 hr	70
700°C, 10 hr	30	600°C, 5 hr-800°C, 5 hr	70
		600°C, 20 hr	110

cate상의 형성을 억제하기 위해 하부전극으로 이용이 기대되는 Pt층을 증착하여 결정화양상을 관찰하였다. 600°C 20시간 열처리결과 기판과 박막간의 반응은 나타나지 않고 결정화가 증진됨을 보인다(Fig. 7(b)) 한편 동일 시편을 700°C 에서 20시간 열처리한 결과 전극막들 내부에서의 BaTiO₃와 전극막간의 심한 반응으로 박막이 불균일해졌다. 또한 900°C, 1000°C 에서 30초 또는 60초간 RTA 처리한 결과 결정화정도가 약하였고 같은 온도에서 30분 또는 60분간 furnace annealing 처리하면 결정화가 증진되지는 않고 Pt가 산화됨을 알 수 있다(Fig. 7(c)).

이를 통해 동일한 조건하에서 확산 방지막으로서 Pt/Ti/SiO₂층의 확산억제효과가 우수함을 알 수 있다. 그러나 비정질 BaTiO₃ 박막이 후속열처리에 의해 완전히 결정화되기 위해서는 930°C 이상의 고온에서 5시간 이상의 열처리가 필요한데¹⁴⁾ 이때는 Pt층이 산화되어 전극 역할을 할 수 없게 된다. 즉 Pt층의 안정성을 유지시키고 BaTiO₃를 효과적으로 결정화시키려면 600°C 이하의 온도에서 장시간 열처리해야 함을 알 수 있다.

3.3. 박막의 전기적 특성

기판에 따른 유전율의 변화를 보기 위해 C-V 특성을 1 MHz의 주파수에서 측정하여 그 유전상수를 Table 4에 나타내었다. Si wafer위에 증착한 박막은 600°C, 700°C 에서 각각 10시간 열처리함에 따라 대략 20~30 정도의 유전상수를 가졌다. 그러나 기판과의 반응이 되기 전까지 열처리해야 하는 문제로 700°C 에서 10시간 이상의 조건으로 유전특성을 향상시킬 수는 없었다. 즉 이 경우 유전상수 저하는 열처리에 따른 기판과의 반응으로 생성된 유전상수가 열등한 silicate상의 존재에 의한 것으로 볼 수 있다. 그러나 Pt/Ti/SiO₂층을 하부전극으로 사용한 경우 600°C 에서 20시간, 800°C 에서 5시간, 600°C 와 800°C 에서 각각 5시간의 2단계 열처리시, 유전상수는 대략 70~110 정도로 상당히 증가하였는데 이는 Pt층이 확산 방지막 역할을 함에 따라 더욱 심한 열처리 조건으로 BaTiO₃ 박막을 결정화시킬 수 있기 때문이다. 또한 이 경우 600°C 20시간 열처리조건에서 가장 우수한 유전

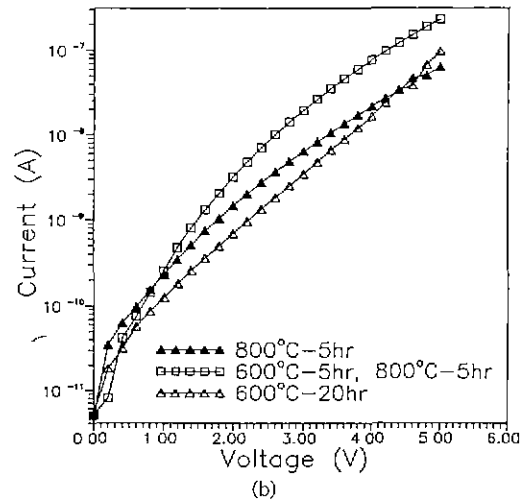
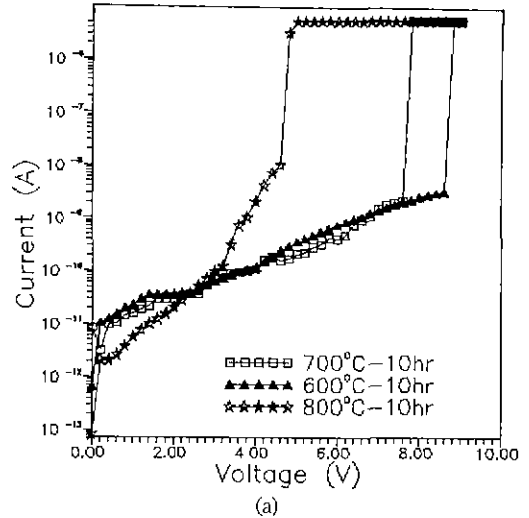


Fig. 8. I-V characteristics of the annealed films on the (a) bare Si wafer substrate, and (b) Pt/Ti/SiO₂/Si substrate.

상수 특성을 볼 수 있는데 이는 XRD 분석 결과에서도 볼 수 있듯이 결정화가 증진됨에 따라 유전상수가 증가한 것이다

또한 1.5 V에서의 누설전류밀도 특성은 기판이 bare Si wafer인 경우 10시간 열처리시 온도가 600°C 에서 700°C, 800°C 로 증가함에 따라 10⁻⁸에서 10⁻⁷ A/cm²으로 증가하였다. Pt층이 있는 기판의 경우 600°C 에서 20시간, 800°C 에서 5시간, 600°C 와 800°C 에서 각각 5시간의 2 단계 열처리한 경우 대체로 10⁻⁶ A/cm²의 값을 나타내었다. 또한 10⁻⁶ A/cm²에서의 파괴전압특성도 기판이 bare Si wafer인 경우 열처리 온도가 증가할수록 7.5에서

3.6 V로 감소하였고(Fig. 8(a)), Pt층이 있는 기판의 경우는 대체로 1.5에서 2 V로 나타났다가(Fig. 8(b)). 이러한 결과로부터 박막의 결정화가 진행됨에 따라 유전상수는 증가하나 치밀화가 일어나지 못하고 입계등의 영향으로 전류의 누설이 커진 것으로 보인다.

4. 결 론

소결법으로 제조한 sputtering용 target의 물성과 RF magnetron sputtering법으로 제조한 BaTiO₃ 박막의 결정화에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 3 in 원반형 target을 제조하기 위해서 정수압성형하여 소결밀도 5.84 g/cm³(이론밀도의 97%), 입경 30 μm의 소결체를 얻었다. 이때 성형조제 PVA 첨가는 성형시 조각의 용이성외에 최종물성에는 영향이 없었다.

2. 제조한 target과 Cerac사에서 구입한 target으로 박막을 증착하였을 때, RF power와 Ar압력에 따른 증착속도 변화는 거의 동일하였고, 박막의 표면조성 및 유전상수도 동일하였다.

3. Bare Si water위에 증착한 박막은 600°C, 700°C 10시간 열처리시 결정화가 시작되나 600°C 20시간, 800°C 5시간, 900°C 1시간 이상부터는 기판과의 반응으로 인한 silicate상이 생성되기 시작하였다. 이때 비유전율은 최대로 대략 20~30의 값을 나타내었고, 누설전류밀도는 대략 10⁻⁸ A/cm²이고 파괴전압은 약 7.5 V였다.

4. Pt/Ti/SiO₂/Si기판위에 증착한 박막의 경우 900°C, 1000°C에서 RTA 및 1시간 열처리하여서는 결정화가 이루어지지 않았으나, 600°C 20시간에서는 기판과의 반응이 억제되고 결정화가 상당히 증진되었다. 이때 비유전율은 최대 110으로 증가하나 누설전류밀도는 10⁻⁶ A/cm²로 증가, 파괴전압은 1.5~2 V로 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 한국과학재단의 목적기초연구비

(91-04-00-07) 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. S. Sinharoy, H. Buhay, "Integration of Ferroelectric Thin Films into Nonvolatile Memories," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(4), 1554 (1992).
2. S.B. Krupanidhi, "Recent Advances in Physical Vapor Growth Processes for Ferroelectric Thin Films," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(4), 1569 (1992).
3. I.H. Pratt, "Characteristics of RF Sputtered Barium Titanate Thin Films," *Proc. IEEE* **59**(10), 440 (1971).
4. J.K. G. Panitz and C.C. Hu, "Radio-Frequency-Sputtered Tetragonal Barium Titanate Films on Silicon," *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(2), 315 (1979).
5. V.S. Dharmadhikari and W.W. Grannemann, "Photovoltaic Properties of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films RF Sputter Deposited on Silicon," *Appl. Phys.*, **53**(12), 8988 (1982).
6. T. Nakatomo, T. Kosaka, S. Omori and O. Omoto, "Fabrication of BaTiO₃ Films by RF Planar-Magnetron Sputtering," *Ferroelectrics* **37**, 681 (1981).
7. J.C. Olson, D.T. Stevison and I. Bransky, "The Effect of Temperature on Properties of RF Sputtered BaTiO₃ Films," *Ferroelectrics* **37**, 685 (1981).
8. T.L. Rose, E.M. Kelliher, A.N. Scoville and S.E. Stone, "Characterization of RF-Sputtered BaTiO₃ Thin Films Using a Liquid Electrolyte for the Top Contact," *J. Appl. Phys.*, **55**(10), 3706 (1984).
9. S.S. Dana and K.F. Etzold, "Crystallization of Sol-Gel Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films," *J. Claves, J. Appl. Phys.*, **69**(8), 4398 (1991).
10. P.C. Van Buskirk, R. Gardiner, P.S. Kurlin, S. Krupanidhi, "Plasma-enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition of BaTiO₃ Films," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(4), 1578 (1992).
11. R.F. Bunshah et al., *Deposition Technology for films and Coatings*, p. 228, Noyes Pub, NJ (1982).