

## RF 마그네트론 스퍼터링법으로 성장시킨 0.5 % Ce-doped Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> (BCZT) 박막의 열처리 특성분석

### Characterization of the Annealing Effect of 0.5 % Ce-doped Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering Method

최원석, 박용섭, 이준신, 홍병유

(Won Seok Choi, Yong Seob Park, Jun Sin Yi, and Byung You Hong)

#### Abstract

It was investigated that the structural and electrical properties of Ce-doped Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (BCZT) thin films with a mole fraction of x=0.2 and a thickness about 100 nm. BCZT films were prepared on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by a RF magnetron sputtering system. We have measured the thickness profile with Ar/O<sub>2</sub> ratio and the surface roughness. It was observed that the oxygen gas, which introduced during the film deposition, have an influence on the roughness of the film and the film roughness was reduced by annealing from 2.33 nm to 2.02 nm (RMS at 500 °C, Ar:6 sccm, O<sub>2</sub>:6 sccm). It was found that annealing procedure after top electrode deposit can reduce the dissipation factor.

**Key Words** : RF magnetron sputtering, Ce-doped Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (BCZT), Thin Film, MLCC(Multi-layer ceramic capacitor)

#### 1. 서론

페로브스카이트 구조를 가지는 (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> (BST)[1], Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BLT)[2] Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (BZT)[3,4], Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT)[5], Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub>[6] 등이 Giga-bit DRAM용 유전체 재료나 높은 유전율을 필요로 하는 MLCC(Multi-layer Ceramic Capacitor)와 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)용 유전체로서 최근 연구되어지고 있다. 특히 Zr은 Sr과 마찬가지로 큐리 온도를 낮추거나, 온도에 대한 유전율곡선을 완화시켜 온도특성을 개선하는데 중요한 성분이다[7]. Ti이온이 Ti<sup>4+</sup>에서 Ti<sup>3+</sup>로 전이하여 야기되는 electron

hopping현상과 같은 박막내부의 전기적인 결함을 일으키는데 반해, Zr은 화학적으로 Ti보다 훨씬 안정하여 다른 가전자를 가지는 상태로 전이되지 않는다[3]. 또한, Zr의 치환량이 증가하면 결정성상을 억제하여 유전상수는 작아지지만 누설전류가 줄어 든다고 보고되고 있다[4]. 이것은 Zr<sup>4+</sup>이온이 Ti<sup>4+</sup>이온에 비해 상대적으로 큰 이온반경을 가지기 때문이다. 기존에 고유전율 재료로 BST 박막이 많이 연구되어왔지만, 본 실험에서는 BaTiO<sub>3</sub>계 물질을 기본으로 하여 Zr을 첨가하여 그 특성을 제어할 수 있는 BZT 박막을 사용하였다. BZT를 MLCC용 유전체로 사용하기 위한 Zr/Ti의 mole fraction은 0.2/0.8이 가장 우수한 특성을 보인다[8]. 여기에 La를 dopant로 사용하면 특성을 더욱 개선할 수 있다. Ba<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> 구성에서 x의 양을 조절하여 curie 온도를 낮추거나 우수한 특성의 유전율을 얻을 수 있다. 이러한 이유로 본 논문에서는 란타늄이며 원자량이 비슷한 Ce를 처음으로 dopant로 사용하여 BZT의 특성을 개선하고자 한

성균관대학교 정보통신공학부  
(경기도 수원시 장안구 천천동 300,  
Fax: 031-290-7191

Corresponding Author : byhoug@yurim.skku.ac.kr  
2002년 10월 15일 접수, 2002년 11월 11일 1차 심사완료,  
2003년 1월 6일 2차 심사완료, 2003년 2월 17일 최종심사완료

다. 이렇듯 BZT 박막은 고주파에서도 좋은 유전특성을 가지며, 차세대 DRAM 유전체로서 사용이 가능하지만 그간 진행되어진 연구가 많지 않다. 본 실험을 통해 0.5 % Ce-doped BZT 박막을 스퍼터링법으로 증착하여, Zr과 Ti의 mole fraction을 0.2/0.8로 고정한 후, BCZT 물성을 평가하여 차세대 고용량 절연 박막 재료로서의 가능성을 살펴보았다.

## 2. 실험

BCZT 박막은 Pt(250 nm)/Ti(300 nm)/SiO<sub>2</sub>(400 nm)/p-type Si 구조의 기판에 2 cm×2 cm 크기로 잘라서 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 2 inch 0.5 % Ce-doped Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> 타겟을 사용하여 증착하였다. 스퍼터링을 하기 전, 반응실내의 불순물을 제거하기 위하여 반응실의 초기 진공도를 2×10<sup>-6</sup> torr로 1시간동안 유지했으며, 타겟 표면의 오

표 1. BCZT 박막의 증착조건.

Table 1. Deposition conditions of BCZT thin films.

Sputtering parameter	Conditions
Target	Sintered 0.5 % Ce-doped BZT ceramic target
T-S distance	65 mm
Ar vs. O <sub>2</sub> ratio	1:1, 2:1, 5:1
Base pressure	2.0×10 <sup>-6</sup> torr
Working pressure	10×10 <sup>-3</sup> torr
Deposition time	40 min
RF power	100 W
Substrate temperature	500 °C
Film thickness	100 nm

염 물질을 제거하고 플라즈마의 안정화를 위해 서터를 닫고 100 W의 RF 파워와 Ar가스 분위기에서 10분간 pre-sputtering을 수행한 뒤, 산소를 주입하였다. 증착시 기판온도는 500°C로 고정하고, Ar과 O<sub>2</sub>의 가스비는 1:1, 2:1, 5:1(Ar: 6, 8, 10 sccm, O<sub>2</sub>: 6, 4, 2 sccm)로 변화시켜 BCZT 박막을 증착하였다. BCZT 박막의 스퍼터링 조건들을 표 1에 정리하였다. BCZT 박막 커패시터의 상부전극은 Pd(두께 150nm)를 상온에서 shadow mask를

사용하여 thermal evaporator로 증착하였다. 증착된 BCZT 박막은 산소분위기 600°C에서 1분간 RTA를 사용하여 열처리를 하였으며, 제작된 시편은 As-Depo.(박막증착 후 상부전극 증착), 열처리 후 상부전극 증착(Annealing), 상부전극 증착 후 열처리(PMA) 이렇게 세 가지로 분류된다. 커패시터의 면적은 광학적 현미경으로 측정하였으며, 제조된 박막의 두께와 표면상태는 surface profiler(Tencor Alpha-Step 500)와 AFM(Atomic Force Microscope)을 사용하여 측정하였고, 박막의 결정구조 고찰을 위하여 고해상도 X 선 회절분석기(D8 Discover, Bruker AXS)를 사용하였다.

표 2. 열처리에 따른 BCZT 박막의 종류.

Table 2. The kinds of BCZT thin films by annealing.

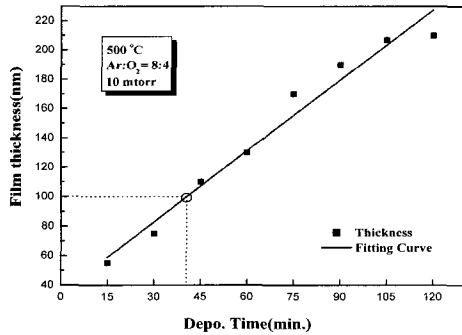
Deposition Conditions	As-Depo.	Annealing	PMA
Temperature	500 °C	500 °C	500 °C
Ar:O <sub>2</sub> ratio	1:1, 2:1, 5:1	1:1, 2:1, 5:1	1:1, 2:1, 5:1
Annealing Temperature	X	600 °C	600 °C
Annealing Time	X	600 °C	600 °C
Annealing Sequence	no annealing	annealing and top metal depo.	top metal depo. and annealing

MIM 구조를 갖는 박막의 전류-전압 특성을 semiconductor parameter analyzer(HP 4145A)를 사용하여 측정하였고, 박막의 유전특성을 측정하기 위하여 multi-frequency LCR meter(HP 4275A)을 사용하여 측정 후 유전상수를 산출하였다.

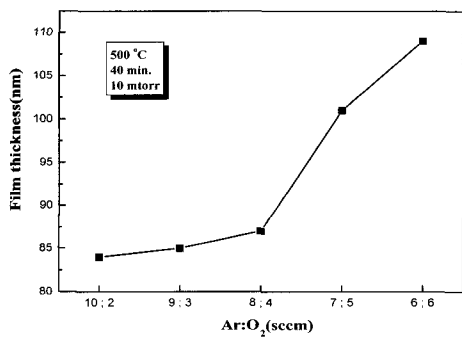
## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착조건에 따른 BCZT박막의 두께변화를 보여주고 있다. 그림 1-(a)에서는 Ar과 산소의 비를 8:4로, 증착온도를 500 °C로 고정한뒤 증착시간에 따른 BZCT박막의 두께변화를 보여주고 있다. 증착시간이 증가할수록 박막의 두께가 두꺼워짐을 확인할 수 있으며 fitting된 그래프를 통하여 증착시간 40분에 두께 100 nm의 박막을 증착할 수 있음을 알 수 있다. 그림 1-(b)에서는 500 °C에서 40분간 증착한 BCZT박막의 Ar과 O<sub>2</sub>비에 따른 두께의 변화를 보여주고 있다. 동일 조건 하

에서 반응실 내에 유입되는 산소의 양이 많아질수록 증착물이 좋아짐을 확인할 수 있다.



(a) 증착시간에 따른 BCZT박막의 두께분포



(b) Ar, O₂비에 따른 BCZT박막의 두께분포

그림 1. 증착조건에 따른 BCZT박막의 두께분포.  
Fig. 1. Distribution of thickness of the BCZT thin films according to the deposition conditions.

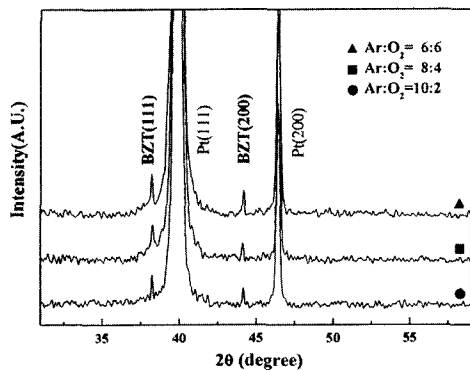


그림 2. BCZT박막의 X 선 회절 패턴.  
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the BCZT thin films.

그림 2는 Ar과 O₂비에 따른 약 100 nm 두께의 BCZT박막의 X 선 회절 패턴이다. 사용된 Pt 기판의 방향성과 마찬가지로 38° 부근에서 BZT(111) 방향의 피크와 44° 부근에서의 BZT(200)의 피크를 확인할 수 있었다.

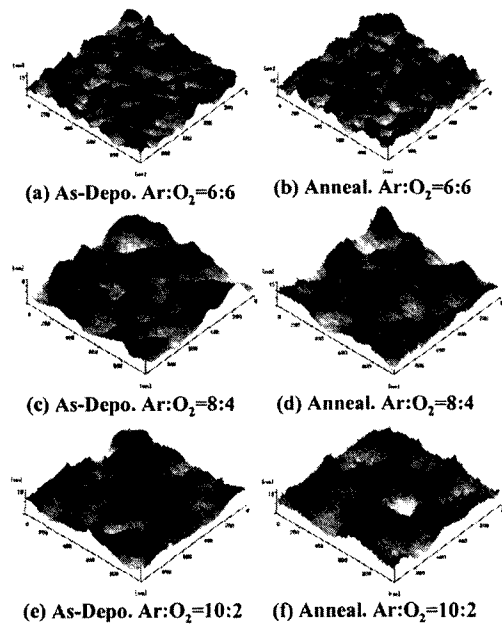


그림 3. BCZT박막의 AFM 이미지.  
Fig. 3. AFM images of the BCZT thin films.

그림 3은 열처리 전후의 박막증착시의 Ar과 O₂비에 따른 1 μm×1 μm 면적의 AFM 이미지이다. 열처리 전의 박막에서는 증착시 산소가 증가할수록 박막이 더욱 거칠어짐을 확인할 수 있고, 열처리 후에는 증착시 산소의 함량이 적은 시편이 열처리 전에 비하여 거칠기가 많이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 박막들의 거칠기를 대표하는 RMS와 P-V값을 표 3에 정리하였다.

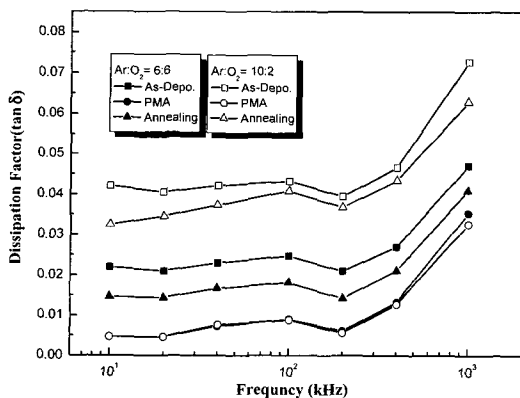
그림 4는 인가한 주파수에 따른 유전손실(tan δ)의 변화를 보여주고 있다. 측정은 한 개의 시편에 대하여 열처리 없이 상부증착 후 측정(As-Depo.)한 경우와 상부증착 후 열처리한 경우(PMA)와 열처리 후 상부전극을 증착하는 경우의 세 가지로 구분된다. 모든 경우 측정주파수가 커질수록 유전손실이 증가하였다. 특히 증착시의 Ar과 O₂비에 상관없이 상부전극 증착 후 열처리한 경우 유전

**표 3.** BCZT 박막의 표면 거칠기.

**Table 3.** Surface roughness of the BCZT thin films.

	Ar:O <sub>2</sub>	P-V(nm)	RMS(nm)
As-Depo.	10:2	10.00	1.21
	8:4	8.13	1.28
	6:6	17.93	2.33
Annealing	10:2	11.50	1.45
	8:4	15.72	2.00
	6:6	13.70	2.02

손실이 가장 낮은 특성을 보였으며, 증착시 산소 함유량이 높은 시편이 산소량이 낮은 시편보다 유전손실이 적은 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 유전손실은 열처리를 하여 감소시켜줄 수 있으며 특히 상부전극증착후 열처리시 급격한 감소를 나타내는 것을 확인할 수 있다.



**그림 4.** 주파수에 따른 BCZT박막의 유전손실(tan δ).  
**Fig. 4.** The dissipation factors of BCZT thin films.

**4. 결론**

본 논문에서는 처음으로 0.5% Ce-doped BZT 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착 후 약 100 nm 두께의 BCZT박막의 특성분석을 하였다. 증착 온도 500 °C, 작업진공도 10 mtorr에서 Ar을 8 sccm O2를 4 sccm 주입후 증착한 시편에서 약 2 nm/min의 증착률을 구할 수 있었다. XRD분석을 통하여 모든 시편에서 (111)방향의 BZT 피크를

확인 할 수 있었다. 열처리 전후의 AFM 측정을 통하여 증착시 산소량이 많은 경우 표면이 더 거칠다는 것을 확인할 수 있었으며, 유전손실 측정을 통하여 상부전극 증착 후 열처리 과정을 거치면 유전손실값을 급격히 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

**참고 문헌**

- [1] 류정선, 강성준, 윤영섭, "ULSI DRAM의 Capacitor 절연막용 BST (Barium Strontium Titanate) 박막의 제작과 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, Vol. 9, No. 4, p. 336, 1996.
- [2] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories", Nature, Vol. 401, p. 682, 1999.
- [3] T. B. Wu, C. M. Wu, and M. L. Chen, "Highly insulative barium zirconate-titanate thin films prepared by RF magnetron sputtering for dynamic random access memory applications", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 18, p. 2659, 1996.
- [4] S. Hoffmann and R. Waser, "Dielectric properties, leakage behaviour, and resistance degradation of thin films of the solid solution series Ba(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>", Integrated Ferroelectrics, Vol. 17, p. 141, 1997.
- [5] 박영, 정세민, 문상일, 정규원, 김성훈, 송준태, 이준신, "PZT 강유전체 박막 캐패시터와 하부전극에 관한 연구", 전기전자재료학회지, Vol. 12, No. 7, p. 592, 1999.
- [6] 박준열, 정장호, 이성갑, 이영희, "Sol-Gel 법을 이용한 PLZT 박막 커패시터의 전기적 특성", 전기전자재료학회지, Vol. 9, No. 7, p. 668, 1996
- [7] S. Gijp, L. Winnubst, and H. Verweij, "Peroxo-oxalate preparation of doped barium titanate", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 5, p. 1175, 1998.
- [8] D. Hennings and A. Schnell, "Diffuse ferroelectric phase transitions in Ba(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, No. 11, p. 539, 1982.