

## Properties of Annealing Temperature of Ceramic Thin Film by RF Sputtering Method

김진사<sup>†</sup>  
(Jin-Sa Kim)

**Abstract** - The SBN thin films were deposited at substrate temperature of 300[°C] on Pt-coated electrode (Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)) using RF sputtering method. The grain and crystallinity of SBN thin films were increased with the increase of annealing temperature. The dielectric constant(150) of SBN thin film was obtained by annealing temperature above 750[°C]. The voltage dependence of dielectric loss showed a value within 0.01 in voltage ranges of -5~+5[V]. The capacitance characteristics showed a stable value of about 0.7[μF/cm<sup>2</sup>].

**Key Words** : Thin Film, Annealing, Dielectric Constant, Capacitance

### 1. 서론

전기·전자회로 소자의 소형화가 빠르게 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 세라믹 박막은 경박 단소화의 요구에 부응할 뿐만 아니라 세라믹 벌크(bulk)에서는 가질 수 없는 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타낸다. 또한 정보화 산업의 급속한 발전과 더불어 전기전자 부품의 소형화, 다기능화, 고신뢰성화 및 집적화가 급속하게 진행되고 있다. 세라믹 박막 제조기술은 전기전자 소자를 소형화, 다기능화 및 집적화 하는데 핵심 기술로 인식되고 있으며, 반도체 분야에서는 메모리 소자의 집적도를 높이기 위하여 고유전율 박막 재료의 개발이 절실히 요구되고 있다. 현재 사용되고 있는 메모리 소자의 응용에는 DRAM(dynamic random access memory), SRAM(static random access memory) 및 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory) 등이 있으며, 이들은 휘발성 메모리와 비휘발성 메모리로 구분된다. 최근에는 비휘발성 메모리인 FRAM이 각광을 받고 있으며 FRAM은 비휘발성 특성과 더불어 빠른 동작속도, 저전압 동작 및 10<sup>12</sup> 이상의 기록가능 횟수 등의 장점이 가지고 있어 컴퓨터 주변기기, 정보통신기기, ID 카드, 가전제품 등 여러 가지 용도로 이용이 가능하다. 특히 유전체 물질중 SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBN)과 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT)는 기존의 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(PZT)에 비해 누설전류를 방지할 수 있어서 많은 관심을 받고 있다.[1] 또한 SBN과 SBT는 PZT계 유전체에 비해 잔류분극(p<sub>r</sub>)값은 작지만 비스무스 산화물층이 완충층 역할을 하여 피로특성(fatigue property)이 우수하다고 알려져 있으며, 동작전압이 작고 박막 두께에 대한 P<sub>r</sub>값의 의존도가 거의 없어 고집적화에 유리한 특성을 가지고 있다.[2,3] 한편 SBT는 공정온도가 800[°C] 이상으로 기존의 반도체 라인을 이용하기가 너무 높아 이보다는 결정화 온도가 낮은 SBN이 차세대 유전체 박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다.[4,5]

따라서 본 연구에서는 RF sputtering법을 이용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 전극 위에 SBN 박막을 기판온도 300[°C]에서 증착한 후, 열처리 온도에 따른 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1 SBN 박막 제조

본 실험에서는 구조적 및 전기적 특성이 안정한 것으로 알려진 세라믹 SBN 타겟을 만들어 RF 스퍼터링법을 이용하여 기판온도 300[°C]에서 SBN 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 전기로에서 600~800[°C]로 40분 동안 열처리하였다. 실험에 사용된 기판은 P-type 실리콘 웨이퍼위에 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>를 증착하여 사용하였으며, 사양은 SiO<sub>2</sub>-3000[Å], Ti-100[Å], Pt-1500[Å] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm]으로 절단하여 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 1에 증착시 SBN 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 300[μm]로 백금(Pt)을 2000[Å]의 두께로 증착하여 사용하였다.

표 1 SBN 박막의 스퍼터링 조건

Table 1 Sputtering conditions of SBN thin films

Target	SBN
Substrate	P-type Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si(100)
Base pressure	2 × 10 <sup>-6</sup> [Torr]
Working pressure	5.5 × 10 <sup>-3</sup> [Torr]
RF power	70 [W]
Gas flow ratio(Ar/O <sub>2</sub> )	70/30
Substrate temperature	300 [°C]
Deposition time	60 [min]

#### 2.2 측정

열처리하여 얻은 SBN 박막에 대한 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 열처리온도에 따른 결정구조의 변

<sup>†</sup> 교신저자, 정회원 : 조선이공대학 메카트로닉스과 교수·공박  
E-mail: kimjs@chosun-c.ac.kr

접수일자 : 2009년 11월 9일  
최종완료 : 2009년 11월 11일

화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(XRD)를 이용하였다. 시편의 두께는  $\alpha$ -step를 사용하여 측정하였다. 또한 열처리된 시편의 정전용량은 Impedance Analyzer 4294A를 이용하였고, 정전용량의 주파수 특성은 0~1000[kHz]의 주파수 범위에서 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 SBN 박막을 기판온도 300[°C]에서 증착하여 열처리온도(600~800[°C])에서 각각 40분 동안 열처리하여 관찰한 미세구조를 나타낸 것이며, 열처리온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 점차 성장됨을 알 수 있었다. 특히 열처리온도 750[°C]에서는 입자가 크고 뚜렷하게 성장됨을 확인할 수 있었지만, 800[°C]에서는 입자의 크기가 조대하고 박막의 여러 곳을 관찰한 결과 미세 크랙(micro crack)이 발견되었다. 이러한 미세 크랙은 SBN 박막과 Si의 열팽창 계수 차이가 크기 때문에 열처리된 박막이 고온에서 상온으로 냉각될 때 열팽창 계수 차이에 의한 스트레스(stress)가 야기되어 박막내에 미세 크랙이 생기는 것으로 사료된다.[6] 따라서 박막의 최적 열처리 조건은 750[°C]임을 알 수 있었다.

그림 2는 SBN 박막을 열처리온도에 따라 관찰한 XRD 피크이다. 열처리온도가 증가할수록 박막의 결정성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

특히 750[°C]이상에서는 (115) 피크가 아주 크게 성장되었으며, 열처리온도에 따라 상변화 없이 거의 같은 위치에서 피크들이 나타남을 알 수 있었지만, 열처리온도 800[°C]에서는 (115) 피크가 약해짐을 알 수 있었다. 이것은 SBN 박막과 Si의 열팽창계수의 차이로 인해 고온에서 열처리시 스트레스가 야기되어 결정성이 분산되기 때문으로 생각된다.[7] 따라서 열처리온도를 750[°C]로 하였을 때 가장 안정하게 성장됨을 확인할 수 있었다.

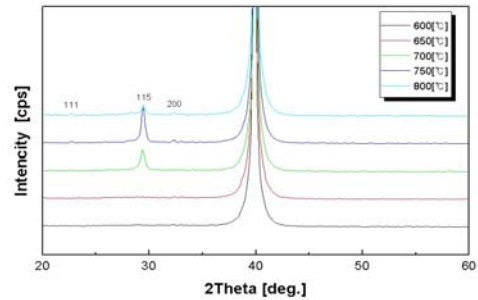


그림 2 열처리온도에 따른 SBN 박막의 XRD  
Fig. 2 XRD of SBN thin film with annealing temperature

그림 3은 SBN 박막을 기판온도 300[°C] 증착한 후, 600~800[°C]에서 각각 열처리하여 유전상수의 값을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 유전상수는 증가함을 확인할 수 있었으며, 특히 750[°C] 이상에서는 유전상수가 약 150 이상으로 크게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 현상은 박막 내에 존재하던 비정질구조가 열처리에 의해서 결정화되고 결정립의 크기도 열처리에 의해서 증가되기 때문이다.[8]

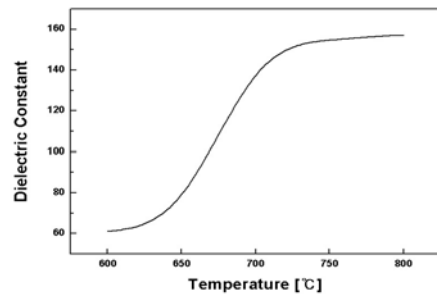


그림 3 SBN 박막의 열처리온도에 따른 유전상수  
Fig. 3 Dielectric constant with annealing temperature of SBN thin film

그림 4는 750[°C]에서 열처리한 SBN 박막의 유전상수 및 유전손실의 전압특성을 측정하여 나타내었다. 측정전압 -5~+5[V]에서 정전용량은 약 0.7[ $\mu$ F/cm<sup>2</sup>]으로 거의 일정한 값을 나타내었고, 유전손실은 약 0.01 정도의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다. 일반적으로 이와 같은 유전손실을 나타내는 원인은 여러 가지가 있으나 다결정 구조를 갖는 세라믹 박막에 있어서는 내부변형력과 같은 결정의 불안정성, 불순물 및 격자결함 등을 들 수 있다. 따라서 본 논문에서 사용된 시편에 있어서도 산화층이 열처리 온도가 높아짐에 따라 실험 유전층의 두께를 감소시키는 결과를 초래하여 유전상수는 증가되고 유전손실은 양호한 값으로 안정되는 것으로 생각된다.[9]

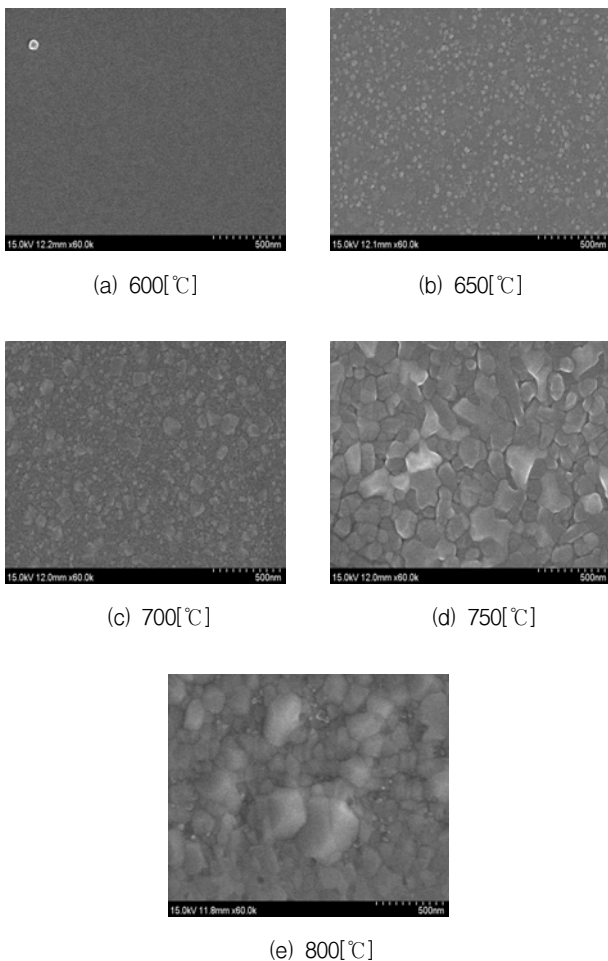


그림 1 열처리 온도에 따른 SBN 박막의 전자 현미경 사진  
Fig. 1 SEM images of SBN thin films with annealing temperature

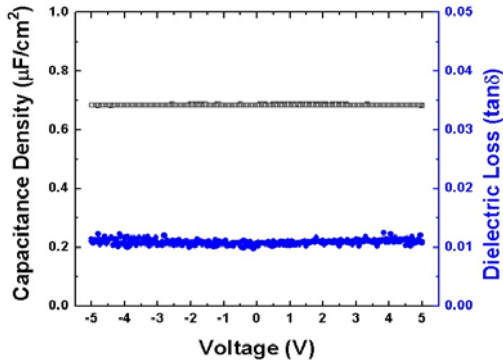


그림 4 SBN 박막의 유전상수와 유전손실의 전압의존성  
 Fig. 4 Voltage dependence of dielectric constant and loss of SBN thin film

그림 5는 750[°C]에서 열처리한 SBN 박막의 주파수 증가에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 측정하여 나타낸 것이다. 주파수가 증가됨에 따라 유전상수는 거의 일정한 값을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 약간의 증가를 나타내었지만 0.03 이하로 아주 양호한 값을 나타내었다. 일반적으로 유전체 박막에서 주파수 특성은 서로 다른 유전체인 반도체와 산화층으로 구성된 세라믹 박막에서 반도체부의 비저항( $\rho$ )과 유전상수( $\epsilon$ ) 함수로 나타낼 수 있다.[10,11]

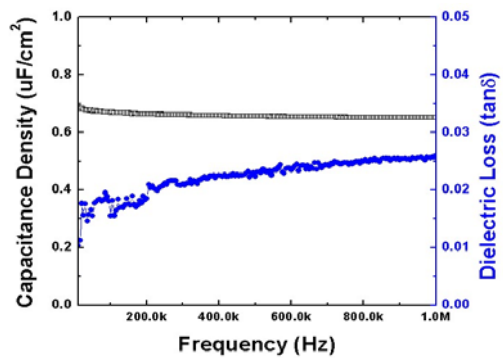


그림 5 주파수에 따른 SBN 박막의 유전상수 및 유전손실  
 Fig. 5 Dielectric constant and dielectric loss of SBN thin films with frequency

#### 4. 결 론

RF 스퍼터링법으로 SBN 박막을 기판온도 300[°C]에서 증착한 후, 열처리온도에 따라 특성을 측정한 결과는 다음과 같다. 열처리온도가 증가함에 따라 SCT 박막의 입자성장은 뚜렷하게 증가하였으며, XRD 분석으로부터 열처리온도 750[°C]에서 가장 안정한 구조로 성장됨을 알 수 있었다. 유전상수는 열처리온도 750[°C] 이상에서 150 이상으로 크게 증가됨을 확인할 수 있었다. 또한 정전용량 및 유전손실의 전압특성은  $-5 \sim +5[V]$ 의 전압 범위에서  $0.7[\mu F/cm^2]$ , 유전손실 0.01 정도의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다. 주파수 증가에 따른 정전용량은 약  $0.7[\mu F/cm^2]$ 의 일정한 값을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Jin-Sa Kim and Chung-Hyeok Kim "Surface Morphology and Dielectric Properties of SBN Thin Film by RF Sputtering Method", J. of KIEEME, Vol. 22, No. 8 pp.671, 2009.
- [2] Jin-Sa Kim, Woon-Shik Choi and Chung-Hyeok Kim "Microstructure and Properties of SBN Thin Film with Deposition Temperature", Trans. KIEE, Vol. 58, No. 3 pp.544-545, 2009.
- [3] C Bedoya, Ch Muller, F Jacob, Y Gagou, M-A Fremy and E Elkaim "Magnetic- field-induced orientation in Co-doped  $SrBi_2 Ta_2O_9$  ferroelectric oxide" J. Phys.: Condens. Matter 14, No.45 pp.11849-11857, 2002.
- [4] Keisuke Saito, Masatoshi Mitsuya, Norimasa Nukaga, Isao Yamaji, Takao Akai and Hiroshi Funakubo, "Method of Distinguishing  $SrBi_2 Ta_2O_9$  Phase from Fluorite Phase Using X-Ray Diffraction Reciprocal Space Mapping", Jpn.J.Appl.Phys. Vol.39 Pt.1, No.9B, pp5489- 5495, 2000.
- [5] Dinghua Bao, Naoki Wakiya, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani "Ferroelectric properties of sandwich structured  $(Bi, La)_4Ti_3 O_{12}/Pb(Zr, Ti)O_3/(Bi, La)_4Ti_3O_{12}$  thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates", J. Phys. D: Appl. Phys. 35 No.3, L1-L5, 2002.
- [6] S. B. Desu, "Stresses in Ferroelectric Thin Films", MRS Symposium Proceeding, Vol.200, pp.199. 1990.
- [7] K. Fujimoto, Y. Kobaashi, and K. Kubata, "Growth of  $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$  Thin films by RF Magnetron Sputtering", Thin Solid Films, Vol.169, pp.249~256, 1989.
- [8] E. N. Bunting, G. R. Shelton and A. S. Creamer, "Properties of Barium-Strontium Titanate Dielectric," J. Am. Ceram. Soc., Vol.30(4), pp.114~25, 1947
- [9] H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of  $SrTiO_3$  at Low Temperatures", J. Phys. Chem. Solids, Vol.11, p.274, 1959.
- [10] J. M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Gordon and Breach Science Publishers, pp.202~209, 1985.
- [11] Byung-Moon So, Choon-Nam Cho, Cheol-Gi Shin, Jin-Sa Kim and Chung-Hyeok Kim "Properties with Annealing Temperature of  $(Sr_{0.9}Ca_{0.1})TiO_3$  Ceramic Thin Film", Trans. KIEE, Vol. 51C, No. 11 pp.526-529, 2002.

#### 저 자 소 개



#### 김진사 (金鎭士)

1967년 6월 22일생. 1993년 원광대 전기공학과 졸업. 1995 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998 광운대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 조선이공대학 메카트로닉스과 교수

Tel : 062-230-8292

Fax : 062-230-8291

E-mail : kimjns@chosun-c.ac.kr