

논문 22-8-10

RF 스퍼터링법에 의한 SBN 박막의 표면형상 및 유전특성

Surface Morphology and Dielectric Properties of SBN Thin Film by RF Sputtering Method

김진사^{1,a}, 김충혁²

(Jin-Sa Kim^{1,a} and Chung-Hyeok Kim²)

Abstract

The $Sr_{0.7}Bi_{2.3}Nb_2O_9$ (SBN) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/Ti/SiO₂/Si) using RF sputtering method at various deposition conditions. We investigated the effect of deposition condition on the surface morphology and dielectric properties of SBN thin films. The optimum of the roughness showed about 4.33 nm in 70/30 of Ar/O₂ ratio. The crystallinity and roughness of SBN thin films were increased with the increase of rf power. Also, Deposition rate of SBN thin films was about 4.17 nm/min in 70 W of rf power. The capacitance of SBN thin films were increased with the increase of Ar/O₂ ratio, rf power and deposition temperature respectively.

Key Words : Deposition condition, Deposition rate, Crystallinity, Roughness

1. 서론

최근 정보화 사회의 급속한 발전과 더불어 전기 전자 부품의 소형화, 고기능화 및 집적화가 급속하게 진행되고 있다. 이 과정에서 세라믹 박막 제조 기술은 전기전자 소자를 소형화, 다기능화하는데 핵심 기술로 인식되고 있으며, 반도체 분야에서는 메모리 소자의 집적도를 높이기 위하여 고유전율 박막 재료의 개발이 절실히 요구되고 있다[1]. 현재 사용되고 있는 메모리 소자의 응용에는 DRAM, SRAM 및 FRAM 등이 있으며, 이들은 휘발성 메모리와 비휘발성 메모리로 구분된다. DRAM은 단위 셀을 하나의 트랜지스터와 캐패시터로 구성할 수 있으며, 고집적화도 가능하고 동작 속도가 빠르며 기록가능 횟수에 거의 제약이 없는 등 여러 가지 장점 때문에 가장 대표적인 메모리로 사용되어 왔다. 그러나 DRAM은 휘발성이기

때문에 최근에는 비휘발성 메모리인 FRAM이 주목을 받기 시작하였다. FRAM은 비휘발성 특성과 더불어 빠른 동작속도, 저전압 동작 및 10¹² 이상의 기록가능 횟수 등의 장점이 가지고 있어 컴퓨터 주변기기, 정보통신기기, ID 카드 등 여러 가지 용도로 이용이 가능하다. 특히 유전체 물질중 SrBi₂Nb₂O₉(SBN)과 SrBi₂Ta₂O₉(SBT)은 기존의 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃(PZT), Nb₂O₅가 도핑된 Pb(ZrTi)O₃(PNZT)에 비해 누설전류를 방지할 수 있어서 많은 관심을 받고 있다[2,3]. 또한 SBN과 SBT는 PZT계 유전체에 비해 잔류분극(remnant polarization: p_r)값은 작지만 비스무스 산화물층이 완충층 역할을 하여 피로특성(fatigue property)이 우수하다고 알려져 있으며, 동작전압이 작고 박막두께에 대한 P_r값의 의존도가 거의 없어 고집적화에 유리한 특성을 가지고 있다[4]. 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[5].

따라서 본 연구에서는 비교적 증착이 용이한 RF sputtering법을 이용하여 Pt 전극 위에 SBN 박막을 다양한 스퍼터링 조건에 따라 증착하여 표

1. 조선이공대학 메카트로닉스과
(광주시 동구 서석동 290)
2. 광운대학교 교양학부
a. Corresponding Author : kimjs@chosun-c.ac.kr
접수일자 : 2009. 6. 26
1차 심사 : 2009. 7. 15
심사완료 : 2009. 7. 20

면형상과 유전특성에 대하여 알아보고 최적의 증착조건을 찾고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 SrBi₂Nb₂O₉계 세라믹 타겟인 Sr_{0.7}Bi_{2.3}Nb₂O₉(SBN)를 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Ar/O₂비, RF Power 및 증착온도에 따라 SBN 박막으로 제조하였다. 실험에 사용된 기판은 P-type Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며, 사양은 SiO₂-300 nm, Ti-10 nm, Pt-150 nm 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10 mm²으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 1에 증착시 SBN 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 300 μm로 백금(Pt)을 200 nm의 두께로 증착하여 사용하였다.

표 1. SBN 박막의 스퍼터링 조건.

Table 1. Sputtering conditions of SBN thin films.

Target(2 inch)	SBN
Substrate	P-type Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100)
Base pressure	2 × 10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	5.5 × 10 ⁻³ Torr
RF power	50 ~ 80 W
Ar/O ₂	50/50 ~ 80/20
Substrate temperature	100 ~ 400 °C
Deposition time	60 min

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하여 얻은 SBN 박막에 대한 결정립의 크기와 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하였고, 시편 표면의 거칠기 분석은 AFM(Atomic Force Microscope)를 사용하였다. 증착된 박막의 증착조건에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(XRD)을 이용하여 분석하였다. 또한 증착된 시편의 정전용량(Capacitance) 측정은 4294A impedance analyzer를 사용하였고, 시편의 두께는 α-step를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도 300 °C, RF power 70 W에서 Ar/O₂비에 따라 60분 동안 증착한 SBN 박막의 미세구조를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 매우 미세하고 치밀한 결정립을 이루고 있으며 Ar 가스의 분압비가 증가되면서 결정립의 크기가 약간 증가하고 뚜렷해짐을 알 수 있었다. 일반적으로 스퍼터링되어 나오는 원자들의 결합을 통하여 결정이 형성되는 RF 스퍼터링법을 이용하여 박막을 증착하는 경우에는 원자결합력이 높은 원소를 스퍼터링하기 위하여 보다 높은 Ar 이온의 운동에너지를 필요로 하기 때문에 Ar/O₂비가 증가함에 따라서 기판에 도달하는 원자량이 증가되어 결정화를 상승시키기 때문으로 사료된다[6,7]. 또한 Ar/O₂비가 70/30에서 결정립이 가장 뚜렷하게 성장됨을 관찰할 수 있었다.

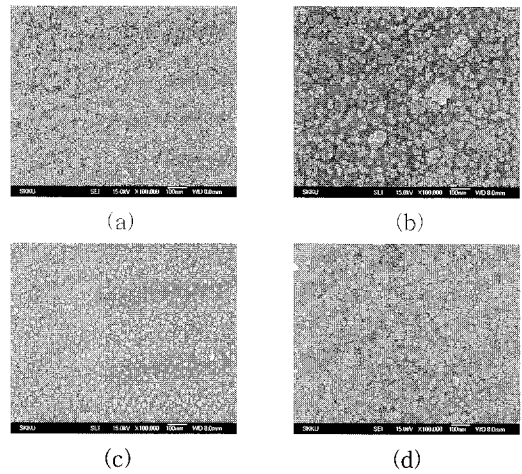


그림 1. Ar/O₂비에 따른 SBN 박막의 SEM 사진.

(a) 50/50 (b) 60/40 (c) 70/30 (d) 80/20

Fig. 1. SEM of SBN thin films with Ar/O₂ ratio.

(a) 50/50 (b) 60/40 (c) 70/30 (d) 80/20

그림 2는 기판온도 300 °C, Ar/O₂비 70/30에서 RF power에 따라 60분 동안 증착된 SBN 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 모든 SBN 박막에서 (200) 피크를 관찰할 수 있었으며, RF power가 70W 이상에서 (008) (115)피크가 성장되었다. 또한 80 W에서는 (115)피크가 크게 증가되었으며, (220) 피크도 관찰되었다. 이러한 현상은 RF power가 증가함에 따라 타겟으로부터 스퍼터

링되는 분자의 수가 증가되어 기판에 도달하는 원자들의 이동도를 증가시켜 이들로 하여금 안정된 자리로 이동할 수 있도록 하여 결정화를 상승시키기 때문이다[8,9].

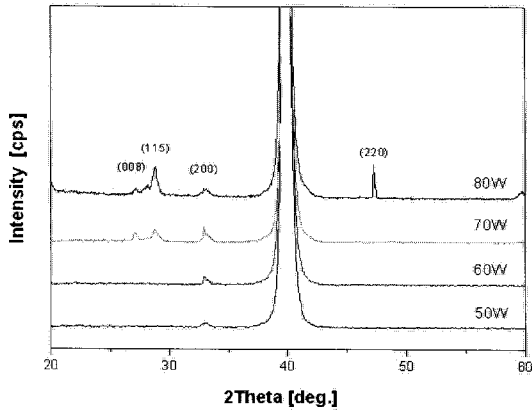
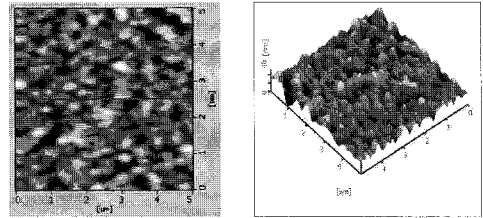
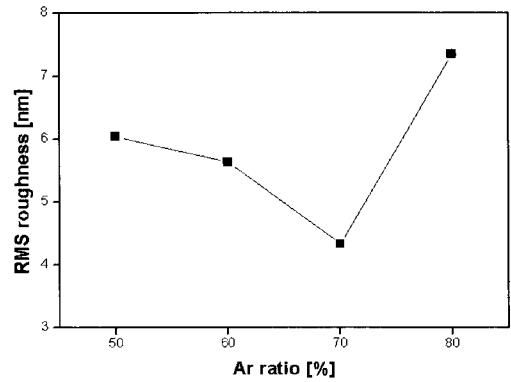


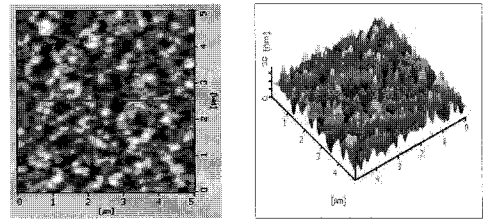
그림 2. RF power에 따른 SBN 박막의 XRD.
Fig. 2. XRD of SBN thin film with RF power.

그림 3은 Ar/O₂비에 따른 SBN 박막의 표면 거칠기를 AFM를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. Ar/O₂비가 50/50에서 70/30으로 변화할 때 표면의 거칠기가 6.04 nm에서 4.33 nm으로 감소하여 매끄러운 표면을 나타냄을 확인하였다. 이것은 증착시 Ar/O₂비가 증가함에 따라 결정입계의 porosity가 감소하여 더욱 조밀해지는 경향이 있기 때문이다[10]. 하지만 80/20에서는 7.35 nm로 다시 거칠기가 상승하는 경향을 나타내었다. 이는 SEM 사진에서 알 수 있듯이 grain 크기가 불규칙함으로 인하여 박막 전체의 표면 균일성이 저하되어지는 것으로 생각된다[7].

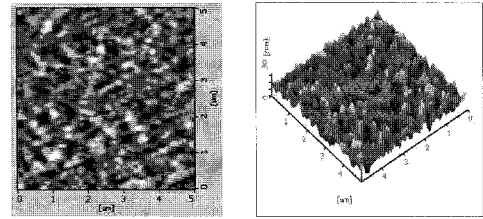
그림 4는 RF power에 따라 증착된 SBN 박막의 표면 거칠기를 조사하기 위해 AFM를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. RF power가 50 W에서는 실효 표면의 거칠기가 0.66 nm으로 아주 매끄러운 표면을 나타냄을 확인하였다. 그러나 RF power가 증가됨에 표면의 거칠기가 70 W까지는 서서히 증가하다가 80 W에서 아주 큰 20.3 nm으로 증가되었다. 이것은 RF power의 증가에 따라 타겟으로부터 스퍼터링되는 분자의 수가 증가되어 SBN 박막의 두께가 증가하였으나 박막의 표면형상은 불균일해지는 특성을 나타내어 박막 전체의 표면 균일성이 저하되어지는 것으로 사료된다[11].



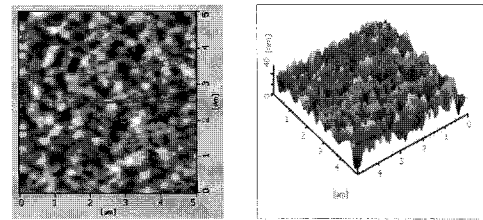
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 3. Ar/O₂비에 따른 SBN 박막의 AFM.
(a) 50/50 (b) 60/40 (c) 70/30 (d) 80/20
Fig. 3. AFM of SBN thin film with Ar/O₂ ratio.
(a) 50/50 (b) 60/40 (c) 70/30 (d) 80/20

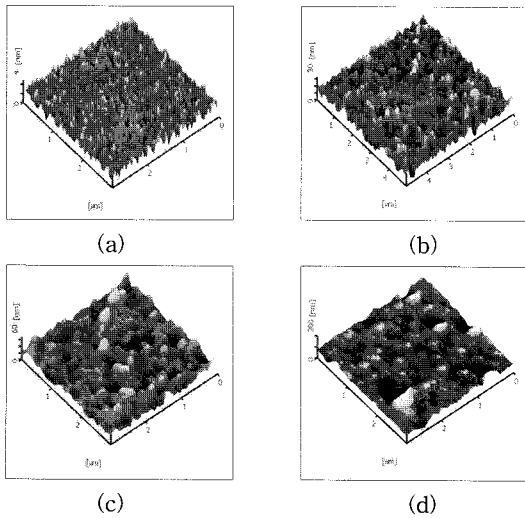
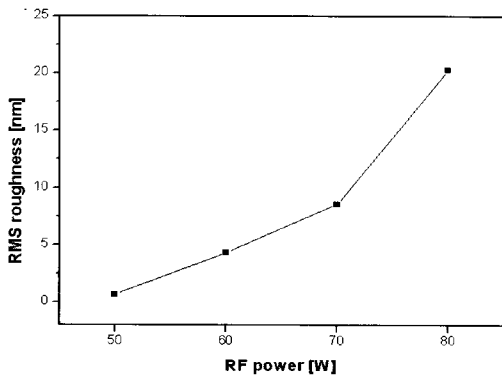


그림 4. RF power에 따른 SBN 박막의 AFM.

(a) 50 W (b) 60 W (c) 70 W (d) 80 W

Fig. 4. AFM of SBN thin film with RF power.

(a) 50 W (b) 60 W (c) 70 W (d) 80 W

그림 5는 Ar/O₂비에 따른 SBN 박막의 정전용량 변화를 나타낸 것이다. Ar/O₂비가 증가함에 따라 정전용량이 증가함을 알 수 있었고 70 %에서 가장 큰 증가 폭을 나타내었다. 이러한 정전용량의 증가는 Ar의 이온화 에너지(15.76 eV)와 산소의 이온화 에너지(13.61 eV)의 차이에 의해 박막 형성시 활성화 에너지를 증가시켜 이차상의 생성을 억제하여 결정성이 향상되었기 때문이라 생각된다[7,12].

그림 6은 기판온도 300 °C, Ar/O₂비 70/30에서 60분 동안 RF power에 따라 증착된 SBN 박막의 정전용량 변화를 나타낸 것이다. RF power가 증가함에 따라 정전용량이 증가함을 알 수 있었다. 이것은 RF power가 증가함에 따라 스퍼터링되는 분

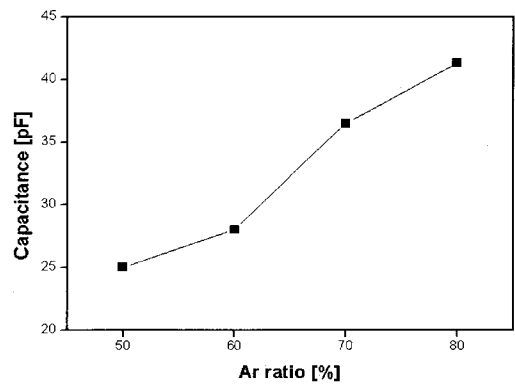


그림 5. Ar/O₂비에 따른 정전용량.

Fig. 5. Capacitance with Ar/O₂ ratio.

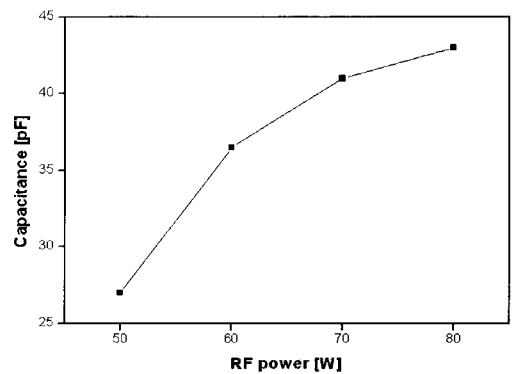


그림 6. RF power에 따른 정전용량.

Fig. 6. Capacitance with RF power.

자의 수가 증가되어 SBN 박막의 두께와 박막의 결정성이 향상되었기 때문이라 생각된다[13]. 또한 70 W에서 증착된 SBN 박막의 증착률은 4.17 nm/min를 나타내었고, 60분 동안 증착된 SBN 박막의 두께는 약 250 nm이었다.

그림 7은 증착온도에 따른 SBN 박막의 정전용량 변화를 나타낸 것이다. 증착온도가 증가함에 따라 정전용량이 증가함을 알 수 있었고, 300 °C에서 가장 큰 증가 폭을 나타내었다. 이러한 정전용량 증가의 원인은 증착시 증착온도가 증가함에 따라 원자의 이동성에 필요한 열적에너지를 보상 받으므로 활성화 에너지가 증가되어 박막의 결정성이 개선되기 때문으로 사료된다[14,15].

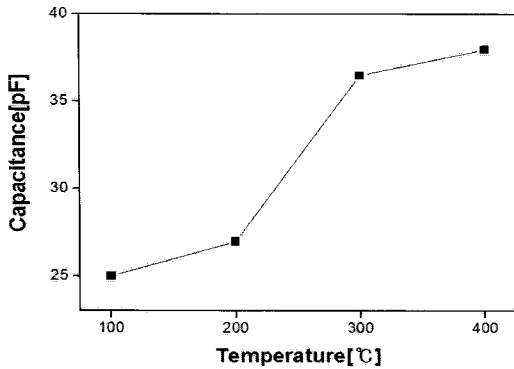


그림 7. 증착온도에 따른 정전용량.

Fig. 7. Capacitance with deposition temperature.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 SBN 박막을 증착하여 표면형상 및 유전특성에 대하여 측정된 결과는 다음과 같다.

- (1) Ar 가스의 분압비가 증가함에 따라 결정립은 약간 증가되고 뚜렷해짐을 알 수 있었으며, SBN 박막의 표면 거칠기는 Ar/O₂비가 70/30에서 4.33 nm으로 아주 매끄러운 표면을 나타내었다. 또한 Ar/O₂비가 증가함에 따라 정전용량이 증가함을 알 수 있었고 70 %에서 가장 큰 증가 폭을 나타내었다.
- (2) XRD 측정 결과 모든 SBN 박막에서 (200) 피크를 관찰할 수 있었으며, RF power가 70 W 이상에서 (008) (115)피크가 성장되었다. 표면 거칠기는 70 W까지는 서서히 증가하다가 80 W에서 20.3 nm으로 크게 증가되었다. 또한 RF power가 증가함에 따라 정전용량이 증가함을 알 수 있었고, 70 W에서 증착된 박막의 증착률은 4.17 nm/min를 나타내었고, 60분 동안 증착된 SBN 박막의 두께는 약 250 nm이었다.
- (3) 증착온도에 따른 SBN 박막의 정전용량 변화는 증착온도가 증가함에 따라 증가함을 나타내었고 300 °C에서 가장 큰 증가 폭을 나타내었다.

따라서 SBN 박막은 최적 증착조건은 Ar/O₂비 70/30, RF power 70 W 및 증착온도 300 °C에서 가장 안정된 특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 광운대학교의 교내학술연구비에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Y. Chang, Z. Yang, L. Wei, and B. Liu, "Effects of AETiO₃ additions on phase structure, microstructure and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 427, p. 301, 2006.
- [2] D. Song, "Effects of rf power on surface morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 1, p. 113, 2008.
- [3] C. Bedoya, C. Muller, F. Jacob, Y. Gagou, M.-A. Fremy, and E. Elkaim, "Magnetic-field-induced orientation in Co-doped SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric oxide", *J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol. 14, No. 45, p. 11849, 2002.
- [4] K. Saito, M. Mitsuya, N. Nukaga, I. Yamaji, T. Akai, and H. Funakubo, "Method of distinguishing SrBi₂Ta₂O₉ phase from fluorite phase using x-ray diffraction reciprocal space mapping", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, Pt. 1, No. 9B, p. 5489, 2000.
- [5] D. Bao, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, "Ferroelectric properties of sandwich structured (Bi, La)₄Ti₃O₁₂/Pb(Zr, Ti)O₃/(Bi, La)₄Ti₃O₁₂ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 35, No. 3, p. L1, 2002.
- [6] Y. Abe, M. Kawamura, and K. Sasaki, "Dielectric properties of SrTiO₃ capacitor using TiN bottom electrode and effects of SrTiO₃ film thickness", *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, p. 5175, 1997.
- [7] 김진사, 최운식, "Ar/O₂비에 따른 Sr_{0.7}Bi_{2.3}Nb₂O₉ 박막의 구조 및 영향", *반도체및디스플레이장비학회지*, 8권, 2호, p. 12, 2009.
- [8] M. L. Cui, X. M. Wu, L. J. Zhuge, and Y. D. Meng, "Effects of annealing temperature on the structure and photoluminescence properties of ZnO films", *Vacuum*, Vol. 81, No. 28, p. 897, 2007.
- [9] N.-H. Cho and S.-H. Nam, "Preparation of strontium titanate thin film on Si substrate by radio frequency magnetron sputtering",

- J. Vac. Sci. Technol., A, Vol. 10, No. 1, p. 87, 1992.
- [10] Peng. C. J., "Processing/Structure/Property Relationships of Barium Strontium Titanate Thin Films for Dynamic Random Access Memory Application", U. M. I Dissertation services, A Bell & Howell Compony, p. 27, 1994.
- [11] T. Kato, H. Sugiyama, M. Noda, and M. Okuyama, "Low- temperature preparation of $Sr_2(Ta_{1-x}, Nb_x)_2O_7$ thin films by pulsed laser deposition and its electrical properties", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, Pt. 1, No. 9B, p. 5517, 2000.
- [12] T. S. Kim, C. H. Kim, and M. H. Oh, "Electrical properties of radio frequency magnetron-sputtered $(BaSr)TiO_3$ thin films on indium tin oxide-coated glass substrate", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 12, No. 2, p. 529, 1994.
- [13] T. Hioki, M. Akiyama, T. Ueda, Y. Onozuka, Y. Hara, and K. Suuki, "Measurement of electric-field-induced displacements in $(Pb, La)/TiO_3$ thin films using scanning probe microscopy preparation of $Pb(Zr, Ti)O_3$ thin films on glass substrates", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, Pt. 1, No. 9B, p. 5408, 2000.
- [14] 김진사, 최운식, 김충혁, "증착온도에 따른 SBN 박막의 미세구조 및 특성", 전기학회논문지, 58권, 3호, p. 546, 2009.
- [15] 오수영, 김웅권, 이태용, "RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 ZnO 박막의 증착온도에 따른 구조 및 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 20권, 11호, p. 966, 2007.