

RF Sputtering 법에 의한 BaTiO₃ 박막의 제조 및 구조적 특성에 관한 연구

A Study on the Fabrication and Structural properties of BaTiO₃ Thin Film by RF Sputtering

이 문 기* 광운대학교 전자재료공학과
류 기 원 여주전문대학 전자과
배 선 기 시립인천대학교 전기공학과
이 영 희 광운대학교 전자재료공학과

Lee Moon-Kee* Dept. of Electronic Materials Eng.,
 Kwangwoon Univ.
Ryu Ki-Won Dept. of Electronics, Yeojoo Junior College
Bae Seon-Gi Dept. of Electric Eng., Inchon Univ.
Lee Young-Hie Dept. of Electronic Materials Eng.,
 Kwangwoon Univ.

ABSTRACT

BaTiO₃ thin films in pure Ar atmosphere were prepared by RF sputtering method at low substrate temperature(100°C). The structural and crystallographic properties were studied with deposition conditions and annealing methodes.

Deposition rates and structural properties of BaTiO₃ thin films were investigated by the SEM and X-ray diffraction. The chemical composition of BaTiO₃ thin films grown on Si(100) wafer was studied by the EDS and EPMA.

The optimised Ar pressure and RF power were 8[mtoorr] and 180[W], respectively. The thickness of BaTiO₃ thin films deposited at optimised conditions was ~3400[Å], and the dielectric constant of the thin films heat-treated at 750[°C] for 1[hr] was 259.

1. 서 론

최근 산업구조가 정보 통신 시스템을 주축으로 하는 고

도 정보화 사회로 진행됨에 따라 소형으로서 고기능을 발휘할 수 있는 전자부품의 필요성이 날로 급증하고 있으며, 이를 부품의 수명 및 기능을 향상시키고 경박단소화를 이루는 핵심기술로서 세라믹스 박막의 제조기술이 21세기 첨단분야로 부각되고 있다. 특히 국내외 반도체 산업에서는 DRAM의 고집적화가 급속히 가속화됨에 따라 미소영역에서 충분한 정전용량을 얻을 수 있는 고유전율 세라믹스 박막의 개발 및 제조가 절실히 요구되고 있다.¹⁾

기존의 SiO₂, Si₃N₄를 대체할 유전막으로는 상온에서 수백 이상의 높은 유전율을 갖는 PZT, PLZT, BaTiO₃, (Ba,Sr)TiO₃ 박막들이 있으나 PZT계의 경우 Pb의 높은 휘발성 및 급속한 산화에 기인하여 조성조절이 어려우며, 누설전류가 증가하는 단점이 있다.²⁾ 반면 BaTiO₃계 박막은 PZT계에 비해 유전율은 떨어지지만 열적·화학적 안정성 및 절연 특성이 우수하고 화학 양론적 조성조절이 가능하다는 장점을 지녀 ULSI급 반도체 소자의 유전체 박막으로 주목받고 있다.^{3,4)}

세라믹스 박막을 제조하는 기술로는 CVD와 sputtering 법이 고려되어지고 있다.⁵⁾ CVD의 경우 복잡한 기판 위에 균일한 두께의 박막 증착이 가능하지만 증착물질의 종류가 다양하지 못하고 고가의 원료 gas 및 장치가 결점으로 지적되고 있다. 그러나 sputtering은 박막의 균일성이 CVD

에 비해 다소 떨어지나 매우 다양한 물질의 증착이 가능하고 기판과의 접착력이 우수하며, 증착과정의 단순성 및 조성조질이 용이하다는 장점들로부터 세라믹스 박막 제조에 가장 적합한 기술로 보고되고 있다.⁶⁾

따라서 본 연구에서는 순수한 Ar 분위기와 100[°C]의 기판온도에서 BaTiO₃ 박막을 RF sputtering법으로 제작하였으며, 최적 증착조건을 확립하고자 Ar pressure, RF power 및 열처리 방법에 따른 BaTiO₃ 박막의 구조적, 결정학적 특성을 측정하였다.

2. 실험

2-1. 박막의 제조

본 연구에서 사용된 RF sputtering machine(Annelva, SPF-201B)은 RF와 DC power를 겸용으로 사용할 수 있으며, RF power와 DC power의 과동간섭에 의한 DC power 쪽으로의 고주파 간섭을 방지하기 위하여 power matching box로 부터 DC power 발생기까지의 폐회로에 RLC (Resistor-Inductor-Capacitor) filter가 연결되어 있다.

최적 증착조건을 결정하기 위해 박막 증착시 사용한 기판은 그림 1에 나타낸 바와 같은 2000[Å] 정도로 열산화된 SiO₂층을 갖는 Si(100) wafer(boron-dopped p-type, $\rho=6\sim 8[\Omega]$)를 사용하였다.

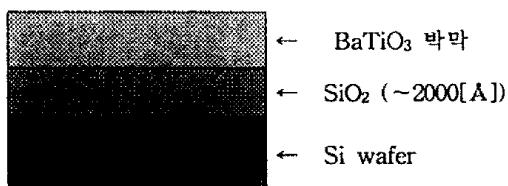


그림 1. BaTiO₃ 박막의 단면도

기판은 wafer를 10×10[mm²]의 크기로 laser sawing한 후 정·중류수, T.C.E (trichloroethylene), acetone, alcohol, 정·중류수 순으로 초음파 세척하여 기판 표면에 잔류하는 불순물을 제거하고 질소 gun을 이용하여 기판의 습기를 제거하여 sputtering machine에 장착하였다.

박막 표면의 morphology를 고려하여 최대한 증착율을 높이고자 기판과 BaTiO₃ target (ULVAC, USA $\phi=4$ [inch]) 간의 거리를 10[cm]로 고정하고 전공압력이 2×

10⁻⁶[torr]가 될 때까지 배기시켰다. 적정 전공압력에 도달하면 5~20[mTorr]의 동작압력을 유지하기 위해 Ar gas를 chamber안에 인입시켰다. Ar gas flow rate는 mass-flow controller로 조절하였으며, 15[min]간의 presputtering을 행한 후, BaTiO₃ 박막을 증착하였다. 증착된 BaTiO₃ 박막을 결정화하기 위해 500~900[°C]의 온도 범위에서 1[hr] 동안 열처리하였다. 이 때, 온도상승률은 300[°C/hr]이었으며, 냉각방법은 급냉과 서냉(200[°C/hr])으로 구분하여 이에 따른 박막의 특성 변화를 관찰하였다.

최적 증착조건을 결정한 후, 유전특성을 관찰하고자 그림 2와 같은 MFM(Metal-Ferroelectric-Metal) capacitor를 제작하였다.

상부전극($\phi=250[\mu m]$)으로 전기전도도가 우수한 Ag를 E-beam 증착하였으며, 음성 접촉을 향상시키기 위해 200[°C]에서 30[min]간 열처리하였다.

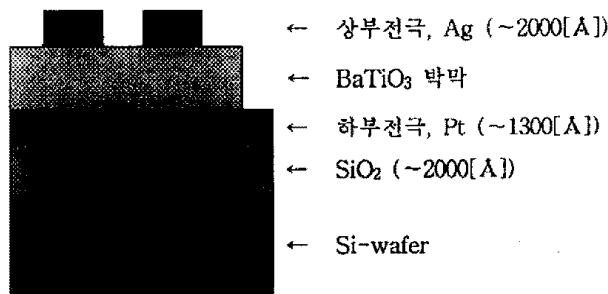


그림 2. 측정 소자의 단면도

2-2. 측정

표 1은 본 실험에서 변화시킨 증착조건을 나타낸 것이다.

표 1. BaTiO₃ 박막 제조시 증착조건의 변화

증착조건	변화량
* Ar pressure	5, 8, 10, 15, 20[mTorr]
* RF power	120, 140, 160, 180[W]
* 열처리온도	500, 600, 700, 800, 900 [°C]

증착시 Ar pressure, RF power에 따른 증착율의 변화와 열처리온도에 따른 BaTiO₃ 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

(2θ) 20°~60° 범위에서 X-선 회절분석을 통해 관찰하였다. 사용한 X-선은 CuK_{α1}-line($\lambda=1.542[\text{\AA}]$)이며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.01[deg.], 2[deg./min]으로 하여 정밀 측정하였다.

증착조건에 따른 조성 변화는 EDS(Electron Dispersive X-ray Spectroscopy)와 EPMA(Electron Probe Micro Analysis)를 통해 정량분석하였다.

박막의 유전특성은 LCR-meter를 사용하여 정전용량 C를 계산한 후, IRE규정⁷⁾에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

RF power에 따른 증착율의 변화는 그림 3과 같으며, RF power가 증가함에 따라 Ar원자의 활성화가 증대되어 증착율은 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

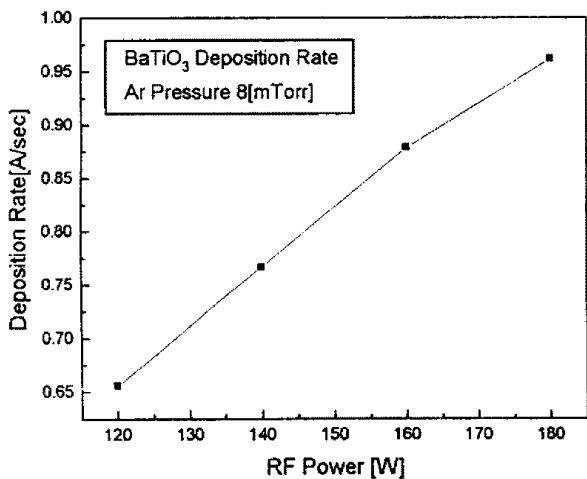


그림 3. RF power에 따른 증착율

그림 4는 Ar pressure에 따른 증착율의 변화를 나타낸 것으로 Ar pressure가 8[mTorr]에서 최대증착율이 관찰되었으며, 8[mTorr]를 전후하여 증착율은 감소하는 경향을 나타내었다. 낮은 Ar pressure에서는 플라즈마 source인 Ar 입자량이 적어짐에 따라 target에 스퍼터되는 Ar 입자의 수가 적어져 증착율이 감소하는 것이며, 높은 Ar pressure에서는 플라즈마 속에 포함된 Ar 입자의 양이 많아서 상대적으로 스퍼터된 target 원자와의 충돌이 용이해짐에 따라 target 원자의 자유행정거리를 감소되어 기판에 도달하는 target 원자의 양이 줄어드는 데에 기인하는 것으로 사료된다.⁸⁾

사진 1은 8[mTorr]에서 1[hr] 증착시킨 BaTiO₃ 박막의

파단면 사진으로 박막의 두께는 약 3400[A] 이었다.

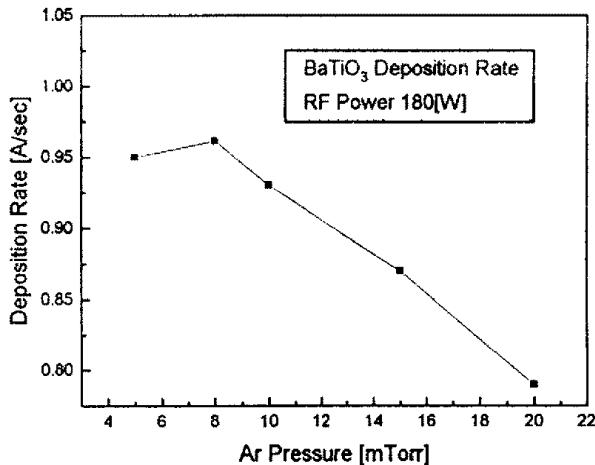


그림 4. Ar pressure에 따른 증착율



사진 1. BaTiO₃ 박막의 파단면

그림 5는 Ar pressure 8[mTorr], RF power 180[W]에서 1[hr] 증착된 BaTiO₃박막의 EDS 분석 패턴으로 성분원소들의 존재는 확인할 수 있었으나 발생하는 peak들이 중첩되므로 인하여 정확한 정량분석은 어려웠다. 따라서 증착된 박막의 정량분석을 위해 EPMA 분석을 행하였으며, 분석 결과 박막의 조성은 Ba:Ti비가 44:56임을 알 수 있었다.

그림 6은 열처리 온도에 따른 박막의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 굽냉한 경우, Si wafer의 결정 성장 방향과 동일한 (100)면과 (200)면의 peak만이 관찰되어 c축 방향으로 성장된 단결정의 결정구조를 나타내었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 회절 peak의 intensity가 증가함을 관찰할 수 있었다. 그러나, 서냉하였을 경우에는 그림에서 와 같이 (100), (200)면 외에 (110), (112)면이 관찰되어 pseudocubic의 결정구조를 갖는 다결정체의 특성을 나타내

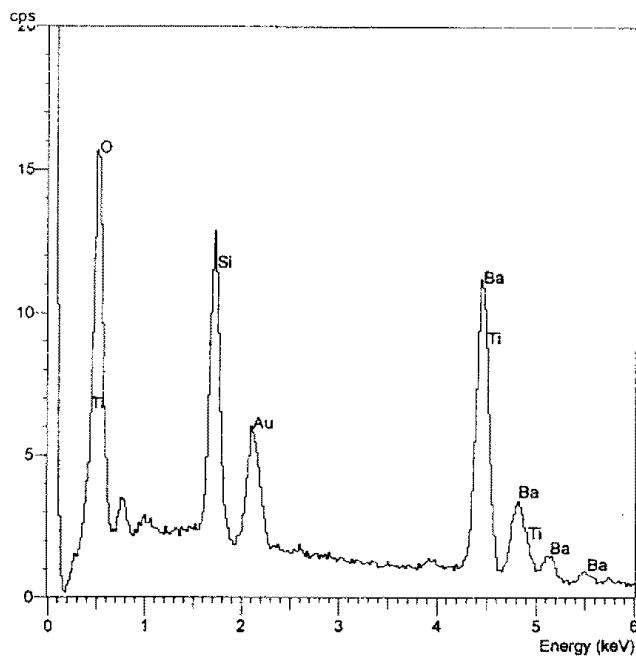


그림 5. BaTiO₃ 박막의 EDX 분석 패턴

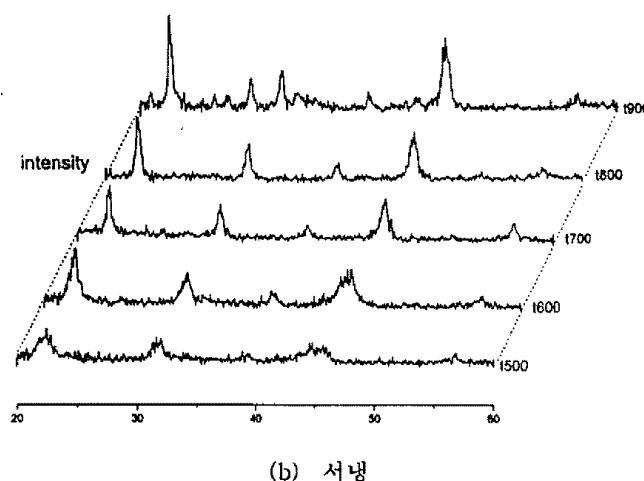
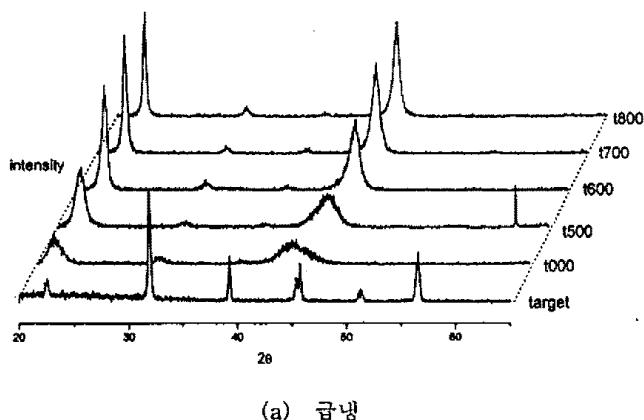


그림 6. 열처리온도에 따른 X선 회절 모양.

었다. 이는 금냉에 비해 박막의 재결정화가 비교적 안정하게 형성됨에 기인한 것이라 사료된다.

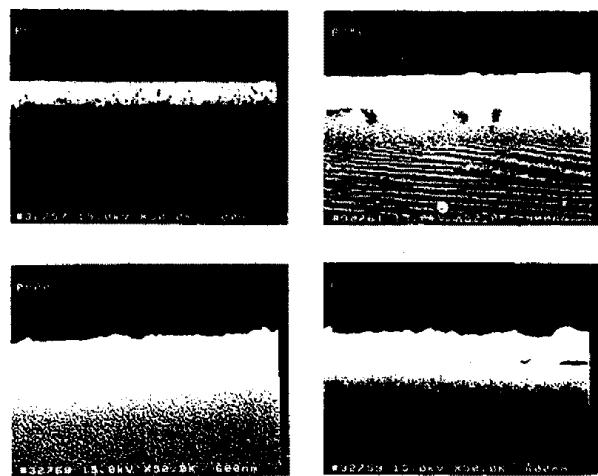


사진 2. 열처리온도(서냉)에 따른 BaTiO₃ 박막의 파단면 모양

사진 2는 열처리온도(서냉)에 따른 BaTiO₃ 박막의 파단면 모양을 나타낸 것이다. 사진에서 관찰할 수 있는 바와 같이 750[°C] 이상의 열처리온도에서는 과도한 열처리에 의해 Si wafer와 중착된 박막간의 bridge 현상이 증가함을 관찰할 수 있었다.

이상의 결정학적 및 구조적 특성 측정으로 부터 최적 중착조건은 Ar pressure 8[mTorr], RF power 180[W]에서 일어졌으며, 최적 열처리온도는 750[°C] 이었다.

최적 중착조건과 열처리방법(서냉, 750[°C])에서 제조된 BaTiO₃ 박막을 이용하여 MFM capacitor를 제작한 후, 유전상수를 측정한 결과 259의 비교적 양호한 값을 나타내었다.

4. 결 론

순수한 Ar 분위기와 100[°C]의 기판온도에서 BaTiO₃ 박막을 RF sputtering법으로 제작하였으며, 중착조건 및 열처리방법에 따른 BaTiO₃ 박막의 구조적, 결정학적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ar pressure 8[mTorr], RF power 180[W]에서 가장 양호한 중착조건을 얻었으며, 1[hr] 중착한 BaTiO₃ 박막의 두께는 3400[Å]정도였다.
2. BaTiO₃ 박막의 최적 열처리조건은 750[°C], 1[hr]이며, 서냉한 경우 안정한 재결정화 과정이 관찰되었다.
3. EPMA 분석 결과, 중착된 박막의 조성은 Ba:Ti의 비가 44:56이었다.

4. 최적 증착조건 및 열처리방법에서 제작한 MFM capacitor의 유전율은 259로 비교적 양호한 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. "Thin/Thick Film 기술의 현황 및 전망에 관한 조사사업", 한국과학기술연구원, 1991.
2. 岡崎 清, "セラミック誘電體工學", 學獻社, pp.147~157, 1992.
3. Y. S. Yoon et al., "Surface Morphologies of BaTiO₃ Thin Films by Atomic Force Microscopy", Jpn.J. Appl. Phys., Vol.33, pp.4075~4079, 1994.
4. C. R. Cho et al., "Structural and Electrical Properties of BaTiO₃ Thin Films on Si(100) Substrate by Hydrothermal Synthesis", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, pp.4984~4990, 1994.
5. Massel and Reinhard, "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, 1970.
6. Wasa and Hayakawa, "Handbook of Sputter Deposition Technology", 1990.
7. "IRE Standard on Piezoelectric Crystal : Measurement of the Elastic, Piezoelectric and Dielectric Constant - The Electromechanical Coupling Factor, 1958", Proc. IRE., Vol.46, pp.764~778, 1958.
8. 배성태, "저 포화 자계와 고 자기저항을 갖는 세로운 Spin Valve형 NiFeCo/Cu/NiFeCo/FeMn 자성다층 박막에 관한 연구", 광운대학교 전자재료공학과 석사논문, pp.49, 1994.
9. K. Sreenivas et al, "Preparation and Characterization of RF Sputtered BaTiO₃ Thin Films", Proc. IEEE, pp.602~605, 1986.