

RF Magnetron Sputtering법으로 BaTiO₃ 박막 증착시 O₂/Ar비가 박막의 특성에 미치는 영향

안재민 · 최덕균 · 김영호*

한양대학교 무기재료공학과

*한양대학교 재료공학과

(1994년 4월 29일 접수)

An Effect of O₂/Ar Ratio on the Characteristics of RF Magnetron Sputtered BaTiO₃ Thin Film

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

Dept. of Inorg. Mat. Eng. Hanyang Univ.

*Dept. of Mat. Eng. Hanyang Univ.

(Received April 29, 1994)

요 약

Pt/SiO₂/Si 기판상에 RF magnetron sputtering법으로 증착한 BaTiO₃ 박막의 구조 및 전기적 특성을 연구하였다. 증착시 사용된 sputtering gas의 조성과 기판온도를 변화시킴에 따른 결정화 양상 및 전기적 특성을 고찰한 결과 500°C 이상에서 증착한 박막은 모두 결정화된 박막이었고 산소첨가에 따라 박막의 우선배향이 (001)에서 (111)로 변화하였다. 알곤만으로 증착된 박막의 유전상수는 약 110 정도였고 기판온도에 따른 변화는 거의 없었으나, 산소비율이 증가할수록 유전상수가 증가하고 기판온도의 증가에 따른 유전상수의 증가도 현저하여 최고 550 정도의 값을 나타냈다. 또한 알곤과 산소의 혼합기체를 사용하여 증착시킨 박막은 유전특성의 주파수 및 온도 의존성이 작아 안정한 특성을 나타냈다.

ABSTRACT

Structural and electrical properties of BaTiO₃ thin films deposited on Pt/SiO₂/Si substrates by RF magnetron sputtering method have been investigated. Crystallization behavior and electrical properties were studied for the films deposited under various sputtering gas compositions (Ar+O₂ gas mixture) and substrate temperatures. All the films deposited above 500°C were all crystallized and their preferred orientation changed from (001) to (111) with the addition of oxygen gas. The dielectric constant of films deposited in pure argon was about 110 and showed little dependence on the substrate temperature. But that was increased as the ratio of O₂/Ar increased and its substrate temperature dependence was discernible. The highest dielectric constant reached to 550. In addition, the films deposited in mixed gas showed stable dielectric properties against the frequency and temperature.

1. 서 론

일반적으로 강유전체 물질은 다양한 전기적 특성을 지니고 있어 최근 이를 박막화하는 연구를 통해 차세대 고집적 기억 소자, 불휘발성 기억 소자, 초전 센서 등으로의 다양한 응용이 기대되고 있다¹⁾.

이들 박막의 전기적 특성은 계면상태와 미세구조에

의해 주로 결정되는데 bulk와는 달리 제조 공정상 계면에 반응물이 생성되기 쉽고 미세구조 제어도 용이하지 않아 전기적 특성이 열악한 편이다. 따라서 지난 수십년간 다양한 제조 방법과 공정조건의 변화를 통해 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다²⁻⁸⁾. 또한 공정조건에 따른 미세구조의 변화 양상을 고찰하고 이를 통해 전기적 특성과 미세구조와의 관계를 밝히려는 연구도 진행중에

있다.

강유전체 박막의 유전특성에 큰 영향을 미치는 요인인 박막의 결정화 정도는 증착시 기판온도에 의해 가장 많은 영향을 받는데, 기판온도가 결정화 온도(T_c) 이하이면 비정질 박막이 증착되므로 이를 후속열처리 하여야 결정질 박막을 얻을 수 있다. 그리고 이와 같이 결정화된 박막은 대체로 무질서한 성장 방향을 갖고 있다고 보고되었다⁹⁾. 그러나 T_c 이상의 온도에서 증착된 박막은 사용된 기판과 증착조건에 따라 특정방향으로 배향된 결정질 박막을 얻을 수 있다. 지금까지 perovskite구조에서 결정화 양상과 우선배향 성장은 다음과 같이 설명되었다.

Nagatomo 등¹⁰⁾은 BaTiO₃ 박막을 Pt 기판상에 RF magnetron sputtering 증착할 때 500°C 이상에서 결정질 박막이 얻어졌고 증착온도가 증가함에 따라 (001)에서 (110)으로 우선배향이 바뀐다고 보고하였고 이는 perovskite구조의 저지수 면들 중에서 (110)면이 원자의 밀도가 가장 높기 때문이라고 설명했다. 또한 이와같이 증착된 결정질 박막은 준 입방정상으로서 강유전상인 정방정구조를 얻기 위해서는 1000°C에서 산소분위기로 후속 열처리해야 한다고 하였다.

Surowiak 등¹¹⁾은 BaTiO₃ 박막 성장시 resputtering에 의한 영향 고찰을 통해 고 에너지 입자에 의한 국부적인 resputtering이 일어나면 박막이 구조적으로 완전하지 못하며 (001) 우선성장이 이루어지고, 그렇지 않으면 (101) 우선배향 또는 무질서한 방향으로 성장이 이루어짐을 보고하였다.

Matsubara 등¹²⁾은 (100)MgAl₂O₄/Si 기판상에 PbTiO₃ 박막을 전이온도 이상에서 증착시킨 후, plasma field하에서 냉각시키면 self bias효과로 (001) 우선배향이 이루어짐을 보고하였다. 이외에도 perovskite구조의 강유전체나 기타 여러가지 물질의 증착조건에 따른 우선배향성에 관한 보고는 많이 있으나 각 연구자의 결과로서도 상반되거나 이에 대한 해석도 명확하지 않은 실정이다.

본 연구에서는 이와 같은 우선배향에 관한 이해를 깊이 하기 위해 BaTiO₃계에서 O₂/Ar비의 변화가 박막의 우선배향에 미치는 영향을 주로 고찰하였다. 일반적으로 금속 target으로 산화물 박막을 증착하기 위하여 sputtering gas에 산소를 첨가하는데, 산화물 target을 사용할 때도 산소를 첨가하면 박막의 조성이 화학 양론적 조성에 근접하고 증착되는 원자들이 활성화되어 결정화 및 특성향상에 기여한다고 알려져 있다¹³⁾. 그러나 이 경우 산소가 박막의 미세 구조적인 변화에 미치는 영향에

대해서는 잘 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구는 Pt/SiO₂/Si 기판상에 RF magnetron sputtering법으로 BaTiO₃ 박막을 증착할 때 기판온도와 O₂/Ar비의 변화가 박막의 우선배향에 미치는 영향과 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하여 박막의 전기적 특성을 향상시키는 공정조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

박막 증착에 사용된 sputtering system은 기판온도를 최고 900°C 까지 가열하여 증착이 가능하고, MFC(mass flow controller)로 O₂와 Ar의 비를 정밀하게 조절할 수 있는 상향식 system이었다. Target은 Fuji Titan사의 순도 99.5%의 BaTiO₃ 분말을 정수압성형 후 소결하여 제조하였고 증착시 압력은 3×10⁻² torr로 유지하면서 80 W의 RF power를 인가하여 BaTiO₃ 박막을 증착하였다. 기판은 Si wafer 위에 확산방지막으로 5000 Å의 SiO₂ 열산화막을 성장시킨 후, 하부전극으로 Pt를 2500 Å 증착시킨 Pt/SiO₂/Si기판을 사용하였다. 증착시 기판온도와 O₂/Ar비를 공정변수로 두었는데 기판온도는 500°C에서 700°C로 변화시키고 O₂/Ar의 비는 0/10에서 3/7까지 변화시켰다. 증착층의 두께는 2500 Å이었고 이 중 몇개의 시편은 800°C에서 RTA(Rapid Thermal Annealing)로 후속 열처리를 하였다.

이와 같이 증착된 박막의 두께를 탐침장치(Tencor, Stylus profilometer α-step 200)로 측정하여 증착속도를 구하였고 결정구조는 XRD(Rigaku, RAD-C)로, 박막의 단면과 표면의 미세구조는 SEM(Hitachi, S-900)으로 관찰하였고 박막의 조성은 RBS(미국 NEC, 5SBH-2)로 분석하였다. 유전상수 및 누설전류 등의 전기적 특성 분석을 위해 HP 4284A로 C-V, C-F 특성을 측정하였고, HP 4145B로 I-V 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막의 상분석 및 조성분석

기판온도가 각각 500°C, 550°C, 600°C 일 때 Ar만을 사용하여 약 2500 Å 두께로 증착한 박막의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 경우 모두 (001) 우선배향을 나타내고 있고 온도 증가 효과는 나타나지 않았다. Fig. 2는 600°C에서 O₂ 첨가비를 변화시키며 증착한 박막의 XRD 결과로서 O₂를 첨가하면 박막의 우선배향이 (001)에서 (111)로 변화함을 알 수 있다. 이들 박막의 조성을 3.025 MeV의 He²⁺ ion을 박막 표면에 충돌시켜 튀어 나온

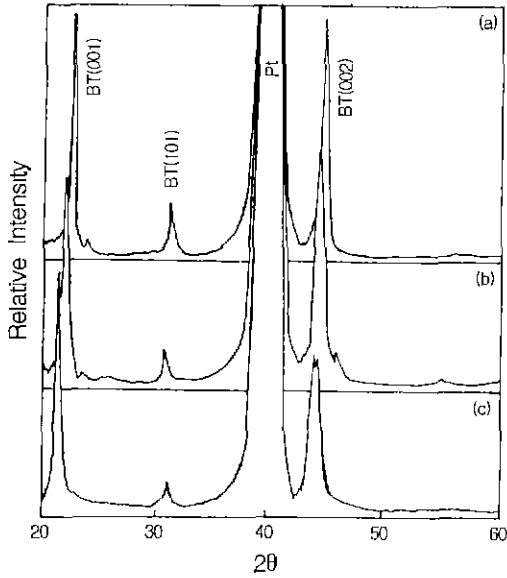


Fig. 1. XRD Patterns from the films deposited at (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C in pure Ar.

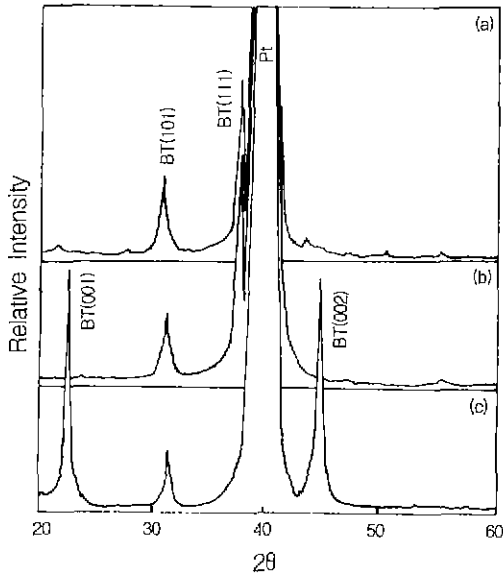


Fig. 2. XRD patterns from the films deposited at 600°C in the O₂/Ar ratio of (a) 3/7 (b) 1/9 (c) 0/10.

ion의 energy spectrum을 이용한 RBS로 분석하여 Fig. 3에 나타내었는데 channel 850-800에서 BT박막의 Ba의 peak이 나타나고 channel 850-700에는 하부전극으로 증착한 Pt, channel 680-630에서는 Ti, channel 400부터는 기판인 Si가 검출되었다. BT박막과 SiO₂막의 O는 Si spect-

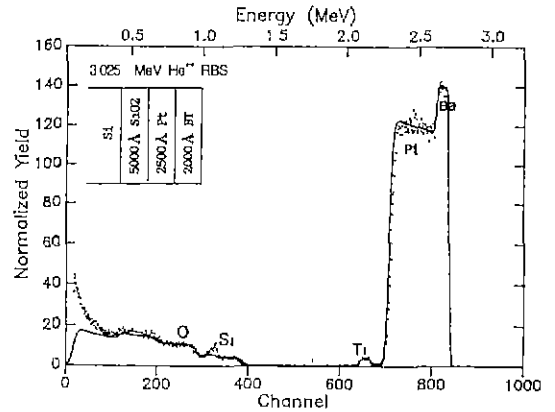


Fig. 3. Typical RBS spectrum of as-deposited BaTiO₃ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si.

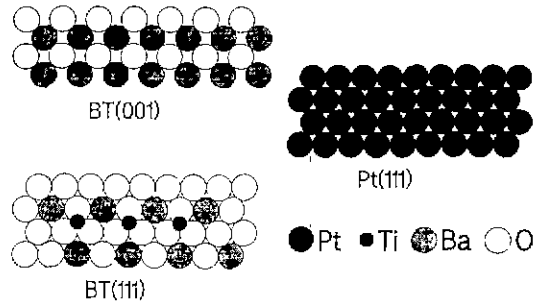


Fig. 4. Lattice matching relation between BaTiO₃ and Pt.

rum위에 얹어서 검출된다. 이를 정량적으로 분석하여 BT막의 조성을 분석하면 Ba, Ti, O의 대략적인 비율이 1 : 1 : 3으로 이들 박막은 화학양론적 조성에 가까운 조성을 가짐을 알 수 있었다.

우선배향성의 변화는 Fig. 4에 나타난 기판과 박막간의 격자정합(lattice matching) 관계와 BaTiO₃ 구조에서 각 면상의 산소원자 밀도를 고려하여 설명할 수 있는데, (111)면의 산소원자 밀도는 약 0.1 atom/Å²으로서 저지수면 가운데 가장 크다. 따라서 기판에 도달하는 원자들 가운데 산소원자의 비율이 증가함에 따라 (111)면 내의 필요한 산소원자 밀도를 만족시킬 수 있고 격자 불일치도 2% 정도로서 가장 작아 이 면에 수직인 방향으로 성장하려는 경향을 가짐을 알 수 있다.

반면에 Ar만 사용된 경우는 (001) 우선배향을 가지는데 이는 기판에 도달하는 원자들중 산소원자의 비율이 다소 적어 (111)면 상에 요구되는 산소원자 밀도를 채우지 못하고 산소 원자밀도가 비교적 적은 (001)면에 수직인

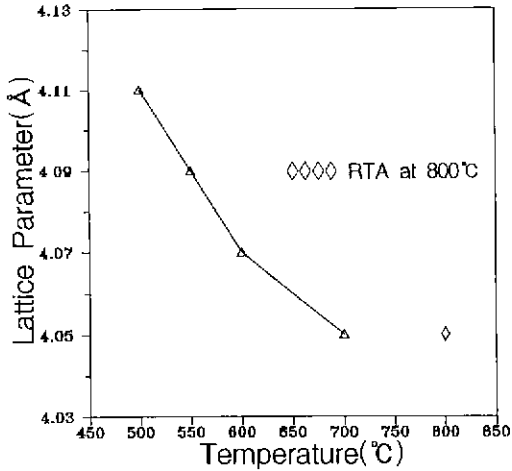


Fig. 5. Dependence of lattice parameter of the films on substrate temperature.

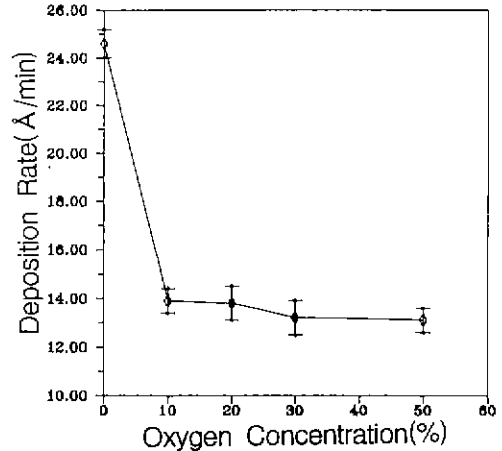


Fig. 7. Dependence of deposition rate on O₂ contents in Ar.

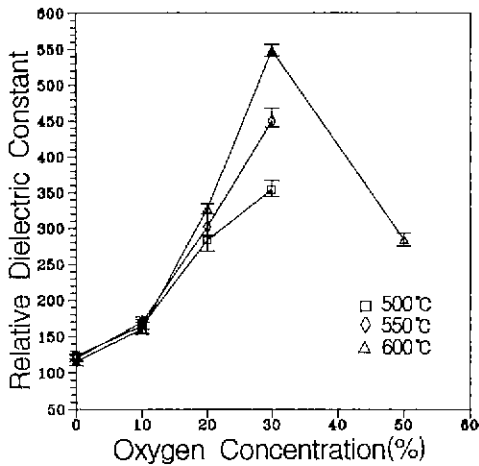


Fig. 6. Variation of relative dielectric constants as a function of O₂ contents in Ar at various substrate temperatures.

방향으로 성장이 이루어진 것으로 보인다. 그런데 (001) 면은 阿部 浩之, 崎山 惠三¹³⁾ 등이 비정질 기판상에 sputtering법으로 증착된 perovskite형 물질의 일반적인 성장면으로 기술한 바 있다.

3.2. 기판온도의 영향

Ar만으로 증착된 박막의 XRD 결과로부터 기판온도에 따른 격자 상수의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 5에 표시 했는데 기판온도가 증가함에 따라 격자상수가 감소하였으며 특히 600°C에서 증착한 시편을 800°C에서 30초간

RTA 처리한 결과보다 감소함을 나타내고 있다. 이는 증착온도가 높을수록 기판에 도달한 원자들의 표면이동도가 커서 평형 위치로의 이동이 용이하여 격자상수가 이론치(4.03 Å)에 접근하기 때문이다.

또한 기판온도에 따른 유전상수의 변화를 Fig. 6에 나타내었는데, Ar만으로 증착된 경우 증착온도에 관계없이 거의 비슷한 값을 가지나 산소 첨가량이 증가함에 따라 차이가 생기기 시작하여 30%의 O₂ 첨가시 600°C에서 증착한 박막은 500°C에서 증착한 박막보다 약 1.6배의 유전상수를 가짐을 알 수 있다.

이는 Ar만으로 증착한 경우 기판온도 변화의 범위가 비교적 좁아 박막의 결정화에 영향을 거의 미치지 않으나 O₂를 첨가하면 plasma내에서 O₂가 활성화되면서 Ba, Ti 등도 활성화되어 이들이 증착될 경우 기판온도에 민감한 영향을 받아 결정화가 더욱 증진된 것으로 보인다.

3.3. O₂ 첨가의 영향

Fig. 7에는 600°C에서 박막증착시 순수한 Ar에서부터 O₂를 30%로 첨가시킴에 따른 증착속도의 변화를 나타내고 있다. 전체압력과 RF power가 동일한 조건에서도 O₂첨가에 따라 증착속도는 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 산소가 첨가됨에 따른 산소 음이온의 resputtering 효과¹⁴⁾에 의한 것이거나 산소 음이온의 존재로 인한 음극 self bias 전압의 감소 효과에 의한 것으로 생각할 수 있다¹⁵⁾. 이러한 증착속도의 변화는 아래에 고찰할 박막의 미세구조에 영향을 미칠 것으로 예상되었다.

Fig. 8은 600°C에서 Ar만으로 증착한 박막들의 표면 및 단면 형상으로서 많은 결정립들이 모여서 형성된 co-

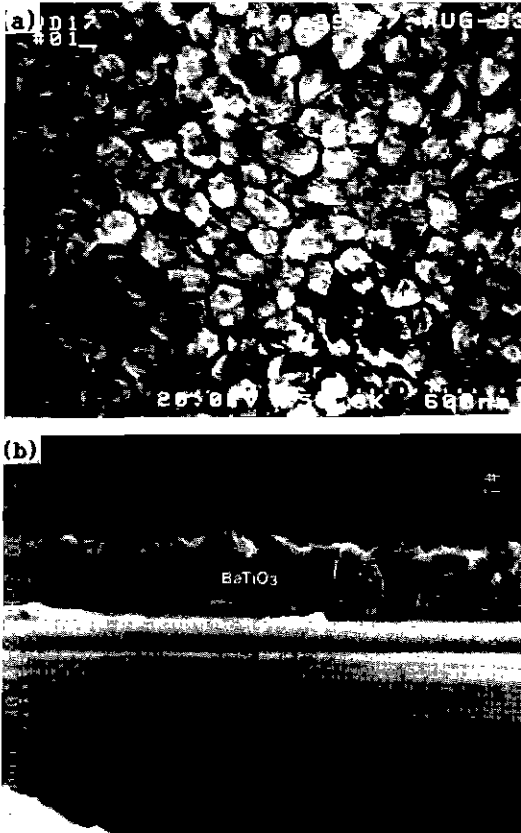


Fig. 8. SEM micrographs of (a) surface and (b) cross section of the films deposited at 600°C in pure Ar.

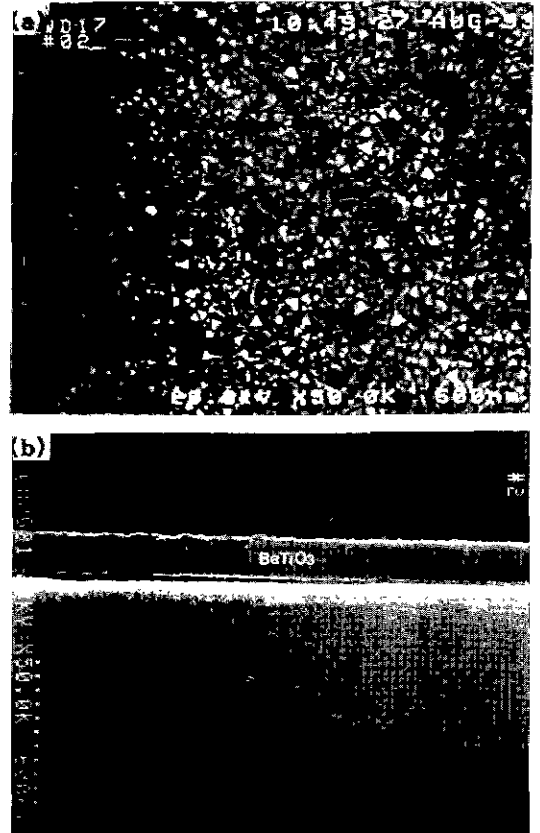


Fig. 9. SEM micrographs of (a) surface and (b) cross section of the films deposited at 600°C in O₂/Ar ratio of 3/7.

lumbar구조가 생성되었음이 보인다. 이는 24.6 Åmin의 빠른 증착속도로 인해 도달된 원자들이 표면 방향으로의 이동이 원활하지 못하여 증착되는 방향으로 그대로 결정화된 것으로 볼 수 있다. 단면사진에서도 증착된 상태의 박막이 주상형태를 가지고 표면의 요철이 심한 것을 알 수 있다. Fig. 9는 O₂를 30%첨가시 박막의 표면 및 단면 형상이다. 표면사진에서 보듯이 600 Å-1000 Å의 결정립들이 비교적 균일하고 치밀하게 성장해 있음을 알 수 있다. 또한 단면사진에서도 박막의 표면이 비교적 평활한 상태를 가지고 있음을 알 수 있다. 즉 O₂가 첨가되면 증착속도가 감소하고 기판에 도달한 원자들이 측면이동을 할 수 있는 충분한 시간이 있어 결정립들이 잘 성장할 수 있게 되어 보다 치밀한 미세구조를 형성시킨 것으로 보인다.

Fig. 10에는 각 증착온도에서 O₂비의 변화에 따른 유전상수의 변화를 나타내었다. 각 온도에서 모두 O₂가 30

%까지 첨가됨에 따라 유전상수가 증가하고 있다. 이는 Sreenivas 등¹⁶⁾이 보고한 비정질 BaTiO₃ 박막의 O₂/Ar 비에 따른 유전상수의 변화 경향과 일치하는데, 앞에서 설명한 것처럼 산소의 plasma내에서의 활성화 및 그에 따른 Ba와 Ti의 활성화 영향에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 11은 600°C에서 증착한 박막의 O₂/Ar 비에 따른 I-V 특성이다. O₂가 첨가됨에 따라 파괴전압이 감소하고, 누설전류는 증가하는 경향을 보였다. 이는 Fig. 8, 9의 미세구조 관찰에서 나타났듯이 산소가 첨가되면 증착속도가 감소하여 입자구조가 잘 발달하고 입계가 증가하여 이를 통한 누설전류의 증가 때문이다. 반면에 Ar만 사용한 경우는 주상의 비교적 큰 cluster 등이 성장하고 내부에는 입계가 발달되지 않은 것으로 보인다. 따라서 입계의 면적도 O₂가 첨가된 박막에 비해 작아서 누설전류가 작다.

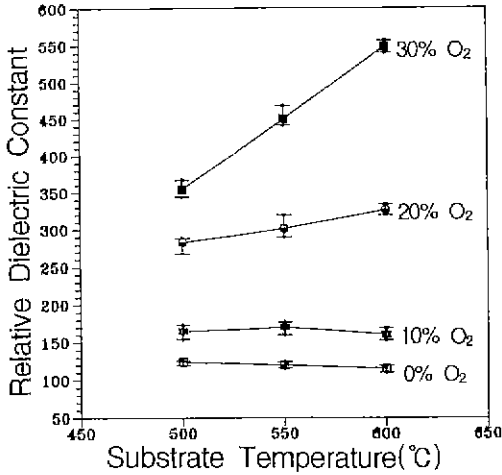


Fig. 10. Dependence of relative dielectric constants on the substrate temperature in various O₂/Ar ratios.

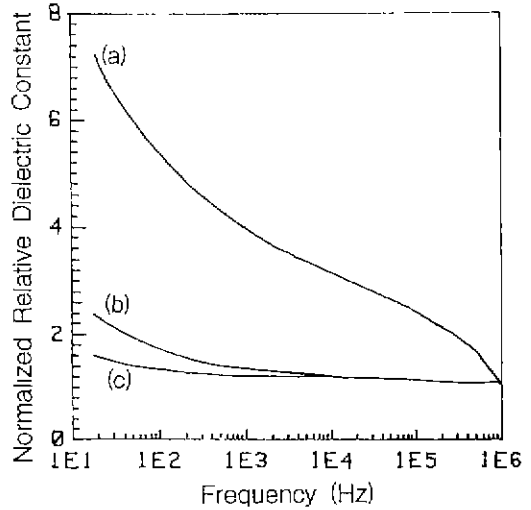


Fig. 12. C-F characteristics of the films deposited at 600°C in the O₂/Ar ratio of (a) 0/10 (b) 1/9 (c) 3/7.

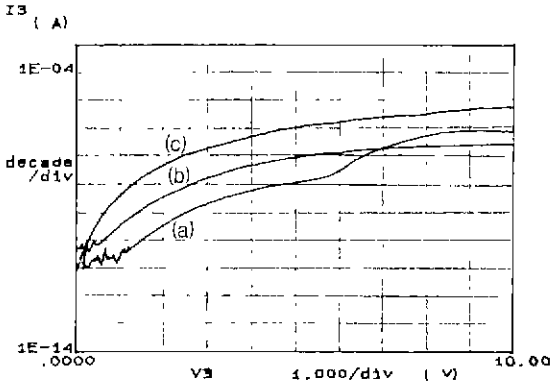


Fig. 11. I-V characteristics of the films deposited at 600°C in the O₂/Ar ratio of (a) 0/10 (b) 1/9 (c) 3/7.

3.4. 측정 온도 및 주파수에 따른 유전상수 변화

Fig. 12는 600°C에서 각각 다른 O₂첨가 비율로 증착한 박막의 C-F(Capacitance-Frequency)특성이다. Fig 10에서도 알 수 있듯이 1 MHz에서 측정된 유전상수는 산소가 첨가될수록 증가하였으나, 주파수 변화에 따른 유전상수 변화를 주로 알아보기 위해 1 MHz 측정치를 기준으로 normalizing하여 비교하여 보았다. Ar만으로 증착한 박막의 변화율이 가장 크고 O₂ 20%가 되면 변화율이 가장 작아짐을 알 수 있다. 일반적으로 유전체내의 여러 분극기중 공간 전하 분극은 10 kHz 이상의 주파수에서는 분극에 기여하지 못하고 저주파영역에서 기여하는데

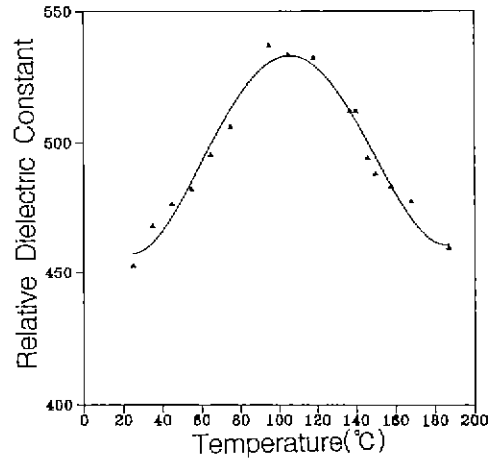


Fig. 13. Temperature dependence of dielectric constant of the film deposited at 600°C in O₂/Ar ratio of 2/8.

이로 인해 주파수에 따른 유전상수도 저주파 영역에서 증가하는 경향을 띤다. 따라서 Ar만으로 증착된 박막은 비교적 구조가 치밀하지 못하여 공간 전하 분극의 기여가 크나, 산소가 첨가됨에 따라 미세구조가 훨씬 치밀해져서 그 효과가 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 13은 600°C에서 O₂ 20%하에서 증착된 박막의 온도에 따른 유전상수의 변화이다. Bulk 상태의 특성과는 달리 전이점인 120°C에서 급격한 유전상수 증가가 나

타나지 않고 완만한 증가가 일어나는데 이는 강유전체 박막에서 종종 나타나는 것으로 박막의 구조적인 불완전으로 인해 국부적인 미세변형이 생겨 격자들이 동일한 크기를 갖지 못하고 정방정구조 상수인 $\delta_T(c/a-1)$ 가 각각 다른 미세영역이 존재하게 된다. 따라서 서로 다른 상전이점 T_C 를 가지는 미세영역들이 집합체로 모여 있어 거시적으로는 전이점이 생기지 않고 전이영역이 생긴다.

4. 결 론

RF magnetron sputtering법으로 제조한 BaTiO₃ 박막의 기판온도 및 O₂/Ar비에 따른 결정화 양상 및 물성에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 500°C 이상에서 증착한 박막은 모두 충분히 결정화된 다결정 박막이었고 O₂ 첨가에 따라 박막의 우선 배향이 (001)에서 (111)로 변화하였다. 이는 각면의 산소 밀도와 기판과의 격자 정합에 기인한다.
2. 500°C 에서 600°C 로 기판온도가 증가할수록 박막의 격자상수는 이론치에 접근하였고 유전상수도 증가하는 경향을 나타내었다.
3. 박막 증착시 O₂ 첨가량이 증가할수록 유전상수가 증가하였으나 누설전류 특성은 저하되었고 최대 유전상수는 O₂ 30%첨가시 600°C 에서 증착한 박막의 유전상수로 약 550 정도였다.
4. O₂를 첨가하여 증착한 박막은 주파수 감소에 따라 유전상수가 일정하고 온도에 따라서는 완만한 증감을 보여 안정한 유전특성을 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단(91-04-00-07)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Sinharoy and H. Buhay, "Integration of Ferroelectric Thin Films Into Nonvolatile Memories," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(4), 1554-1561 (1992).
2. S.B. Krupanidhi, "Recent Advances in Physical Vapor Growth Processes for Ferroelectric Thin Films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(4), 1569-1577 (1992).
3. L.H. Pratt, "Characteristics of RF Sputtered Barium Titanate Thin Films," *Proc. IEEE* **59**(10), 1440-1447 (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), 315-318 (1979).
5. V.S. Dharmadhikari and W.W. Grannemann, "Photo-voltaic Properties of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films rf Sputter Deposited on Silicon," *J. Appl. Phys.*, **53**(12), 8988-8992 (1982).
6. T. Nakatomo, T. Kosaka, S. Omori and O. Omoto, "Fabrication of BaTiO₃ Films by RF Planar-Magnetron Sputtering," *Ferroelectrics* **37**, 681-684 (1981).
7. J.C. Olson, D.T. Stevison and I. Bransky, "The Effect of Temperature on Properties of RF Sputtered BaTiO₃ Films," *Ferroelectrics* **37**, 685-687 (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), 3706-3714 (1984).
9. T. Nagatomo and O. Omoto, "Preparation of BaTiO₃ Film by RF Sputtering and Their Crystallographic, Dielectric and Optical Properties," *Jap. J. Appl. Phys.*, suppl. **26**, 11 (1987).
10. Z. Surowiak, A.M. Margolin, I.N. Zakharchenko and S.V. Biryukov, "The Influence of Structure on the Piezoelectric Properties of BaTiO₃ and (BaSr)TiO₃ Thin Films with a Diffuse Phase Transition," *Thin Solid Films*, **176**, 227 (1989).
11. S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka and N. Shohata, "Preparation of Epitaxial ABO₃ Perovskite-Type Oxide Thin Films on a (100)MgAl₂O₄/Si Substrate," *J. Appl. Phys.*, **66**(12), 5826 (1989).
12. J.A. Thornton in "Deposition Technologies for Films and Coatings," Ed by R.F. Bunshah, Noyes Pub., p. 231 (1982).
13. 阿部 浩之, 崎山 惠三, 強誘電體薄膜集積化技術, p. 111, Science Forum (1992)
14. R.L. Sandstorm, W.J. Gallagher, T.R. Dinger, R.H. Koch, P.B. Laibowitz, A.W. Kleinsasser, R.J. Gambino, B. Bumble and M.F. Chisholm, "Reliable Single-Target Sputtering Process for High-Temperature Superconducting Films and Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 444-446 (1988).
15. K. Sreenivas, T.S. Rao, A. Mansingh and S. Chandra, "Preparation and Characterization of RF Sputtered Indium Tin Oxide Films," *J. Appl. Phys.*, **57**(2), 384 (1985).
16. K. Sreenivas, Abhai Mansingh and M. Sayer, "Structural and Electrical Properties of RF Sputtered Amorphous Barium Titanate Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **62**(11), 4475 (1987).