

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의한 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 박막의 제조 및 유전특성

김진사*, 백봉현*, 장원석*, 김충혁*, 최은식**, 유명각***, 김용주****, 이준웅*
 *광운대학교 전기공학과, **대불대학교 전기전자공학부, ***충청대학 전자과, ****충주대학교 전기공학과

Fabrication and Dielectric Properties of (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ thin film by RF Magnetron Sputtering Method

J.S. Kim*, B.H. Paek*, W.S. Jang*, C.H. Kim*, W.S. Choi**, Y.K. Yoo***, Y.J. Kim****, J.U. Lee*
 *Kwangwoon Univ., **Daebul Univ., ***Chungcheong Colleng, ****Chungju Univ.

Abstract. - The (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(SCT) thin films were deposited at various substrate temperature using rf magnetron sputtering method on optimized Pt-coated electrodes (Pt/TiN/SiO₂/Si). The dielectric constant changes almost linearly in the temperature region of -80~+90[°C], the temperature characteristics of the dielectric loss exhibited a stable value within 0.1. The capacitance characteristics appears a stable value within ±5[%]. The drastic decrease of dielectric constant and increase of dielectric loss in SCT thin films is observed above. 200[kHz]. Dielectric constant of SCT thin films deposited on Si wafer substrate are larger with the increase of deposition temperature.

1. 서 론

최근 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로 소자의 경박단소화가 빠르게 진행되고 있다. 특히 세라믹 박막은 경박단소화의 요구에 부응할 뿐만 아니라 세라믹 벌크(bulk)에서는 가질 수 없는 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타내므로 반도체 분야에서 집적도를 높이기 위하여 고유전을 박막재료의 개발이 요구되고 있다. 또한 국내·외적으로 사용되고 있는 유전박막 SiO₂와 Si₃N₄을 대체할 유망한 유전박막으로 SrTiO₃계 세라믹 박막의 연구가 활발히 진행되고 있으나 현재 연구되고 있는 것은, 주로 SrTiO₃계 박막의 제조과정에 국한하여 연구되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 안정성과 재현성이 뛰어나 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 웨이퍼 위에 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 박막을 기판온도를 변화시키면서 제조하였고, 열처리 온도에 따라 박막의 결정성 특히 성장에 미치는 영향과 구조적 및 유전적인 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 SCT 세라믹의 타겟 제조

본 연구에서는 SrTiO₃계 세라믹 타겟을 제조하기 위하여 사용된 시료는 SrCO₃, CaCO₃, TiO₂ 등이며 각 시료는 기본 조성식 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃으로 하여 타겟을 제조하였다. 제조된 전극용 구리원판과 타겟 사이에 오믹 접촉이 되도록 실버 페스트(silver paste)를 양면에 도포하여 접착시킨 후 열처리 하였다. 타겟의 종류는 표 1에 나타내었다.

표 1. 타겟의 종류

| Sr : Ca | A : B | 1 : 1 |
|-------------|-------|-------|
| 0.9 : 0.1 | | SCT10 |
| 0.85 : 0.15 | | SCT15 |
| 0.8 : 0.2 | | SCT20 |

2.2 SCT 박막 제조

(Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃으로 조성된 타겟을 rf 스퍼터링 장치의 타겟 홀더에 부착한 후에 rf 스퍼터장치 내부의 기판과 타겟의 거리는 45[mm]로 세팅(setting)하였고, SCT 타겟의 스퍼터링시 기판온도는 100[°C]~500[°C]으로 하였다. 기판은 비저항값이 1.5~3[Ωcm]인 P-type Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며 사양은 SiO₂-4000[A], TiN-2000[A], Pt-2000[A] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척하므로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였다.

2.3 측 정

2.3.1 구조적인 특성

증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립의 구조, 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 타겟의 조성에 따른 증착된 박막의 물질분석을 하기 위하여 전자빔 미량분석법(Electron Probe Micro-Analysis, EPMA)을 이용하였다.

증착된 박막의 기판온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 CuK-ALPHA1를 타겟으로 한 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였다. 또한 증착된 박막의 두께는 ellipsometer를 이용하여 측정하였다.

2.3.2 유전 특성

증착된 시편의 유전상수(Dielectric Constant)은 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -150~200[°C]에서 10[kHz], 1[Vrms]의 교류전계하에서 정전용량을 측정한 후 유전상수를 구하였다. 또한 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 Oscillation 전압을 1[Vrms] 주파수 범위 0.1~1000[kHz]에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

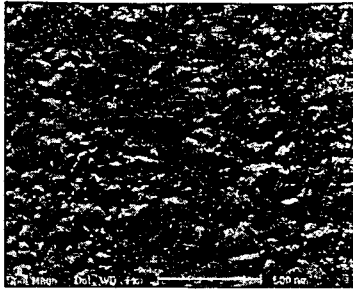
3.1 구조적인 특성 분석

3.1.1 SCT 박막의 미세구조

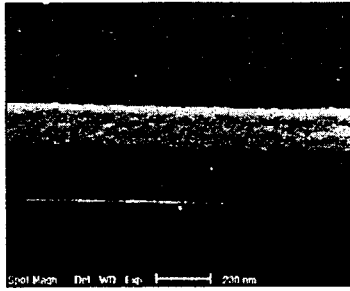
사진 1는 Ar/O₂(4/1), 증착시간 80분, Power 140[W], Working pressure 2×10⁻²[Torr] 조건에서 기판온도 400[°C]에서 증착된 SCT 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 미세한 결정립(grain)으로 치밀하고 균일한 결정립 분포를 가지고 있다. 사진 1(b)는 박막의 단면을 보여주고 있으며, 이것은 ellipsometer로 측정된 SCT 박막의 두께와 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

3.1.2 X-ray 회절 분석

완전 고용 효과가 있는 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃의 배향성을 알아보기 위하여 X선 회절분석을 하였다. 그림 1는 Ar/O₂(4/1), 증착시간 80분, Power 140[W], Working pressure 2×10⁻²[Torr] 조건에서 기판온도(100~500[°C])를 변화시키면서 제조한 박막의 XRD 형태를 나타내었다.



(a) 400[°C]



(b) 400[°C], 단면

사진 1. 기판온도 400[°C]에서 증착된 박막의 SEM

기판온도에 따라 XRD 피크의 커다란 변화는 관찰할 수 없었으며 XRD 피크의 상대적 세기를 볼 때 박막의 결정성은 기판온도가 증가함에 따라 같은 방향으로 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한 모든 시편의 경우에 증착온도에 관계없이 (111) 우선배향성을 나타내었다.

그림 2는 상온에서 증착한 박막을 열처리 온도 300[°C]~800[°C]에서 각각 30분 동안 열처리하여 관찰한 XRD 피크이다. 열처리 온도가 600[°C]까지는 커다란 변화 없이 열처리 온도가 증가할수록 박막의 결정성이 약간씩 성장됨을 확인할 수 있었지만 700[°C] 이상에서는 갑자기 (110) (200) 배향이 없어지고 (111) 배향도 아주 약해짐을 알 수 있었다. 그림 3는 Ca의 최환량에 따라 관찰된 XRD로서 Ca의 최환량이 15[mol%]일 때 피크가 가장 크게 성장됨을 확인할 수 있었다.

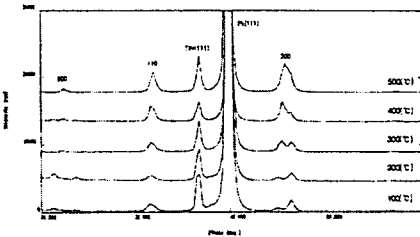


그림 1. 기판온도에 따른 SCT 박막의 XRD

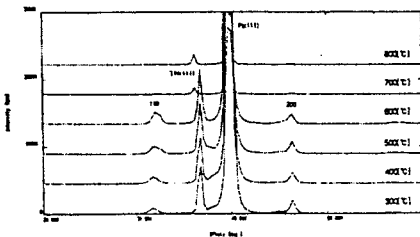


그림 2. 열처리 온도에 따른 SCT 박막의 XRD

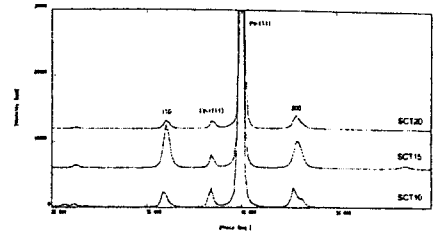


그림 3. Ca 최환량에 따른 SCT 박막의 XRD

3.1.3 SCT 박막의 EPMA 분석

RF sputtering 방법으로 제조한 SCT 박막의 EDS 분석 결과와 증착된 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하였으며 분석 결과는 표 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 모든 시편에서 B-site의 결합된 조성비에 의해서 화학량론비로부터 약간씩 벗어남을 보이고 있다. 대체로 전 조성에 걸쳐 A/B의 비가 1.081~1.117로서 거의 화학량론적임을 나타내었다.

표 2. (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 박막의 구성비

| Composition | Sr | Ca | B-site (Ti) | A/B ratio (Sr+Ca)/Ti |
|-------------|--------|-------|-------------|----------------------|
| x=0.1 | 12.179 | 1.536 | 12.688 | 1.081 |
| x=0.15 | 10.293 | 2.005 | 11.316 | 1.086 |
| x=0.20 | 9.800 | 2.772 | 11.249 | 1.117 |

3.2 유전 특성

그림 4는 SCT 시편의 증착온도 변화에 따른 유전율의 변화를 나타낸 것이다. 측정된 유전율은 증착온도가 증가함에 거의 비례적으로 증가됨을 나타내었다. 이러한 유전율의 증가는 증착온도가 증가됨에 따라 박막의 결정성이 향상되는 결과로 해석할 수 있다.

그림 5는 실온에서 증착한 SCT 박막을 열처리 온도 300~800[°C]에서 각각 열처리하여 주파수 10[kHz]와 상온에서 측정된 유전율 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 유전율은 600[°C]에서 후속 열처리한 시편에서 최대값을 가지며 700[°C], 800[°C]에서 갑자기 큰 폭으로 떨어짐을 알 수 있었다.

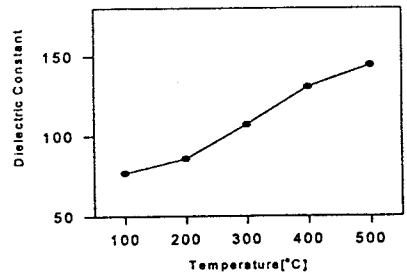


그림 4. 증착온도에 따른 유전상수

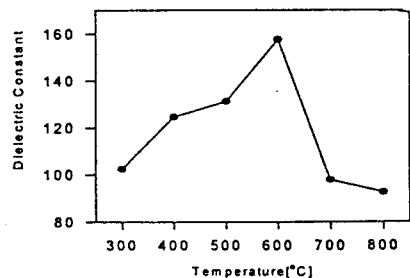


그림 5. 열처리 온도에 따른 유전상수

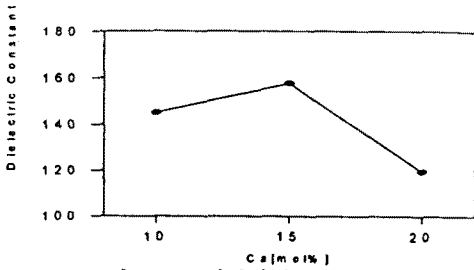


그림 6. Ca 치환량에 따른 유전상수

그림 6는 Ca 치환량에 따른 유전상수의 변화를 나타내었다. Ca 치환량이 15[mol%]에서 유전상수가 가장 크게 나타났다.

3.3 유전율의 온도특성

그림 7는 SCT 박막에 대해서 증착온도에 따른 유전상수와 유전손실의 온도 의존성을 주파수 10[kHz], 1[V_{rms}]에서 측정하여 나타내었다. 유전상수는 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적으로 증가함을 알 수 있었으며 유전손실은 모든 증착온도에서 0.1 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.

3.4 유전율의 주파수 특성

그림 8은 증착온도 200~500[°C]에서 각각 80분 동안 증착시킨 박막에 대한 유전상수 및 유전손실의 변화를 주파수 범위 즉 0.1[kHz]~1000[kHz] 사이에서 측정하였다. 유전상수는 주파수가 100[kHz]까지는 주파수가 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 보이다가 200[kHz]이후에 급격히 떨어지며, 유전손실은 주파수의 증가에 따라 서서히 감소하다가 역시 200[kHz]에서부터 급격히 증가하였다. 이러한 유전율의 증가는 증착온도의 증가에 따라 박막의 결정성이 향상된 결과로 사료된다.

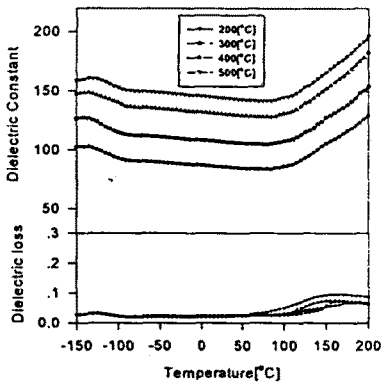


그림 7. 증착온도에 따른 유전상수의 온도의존성

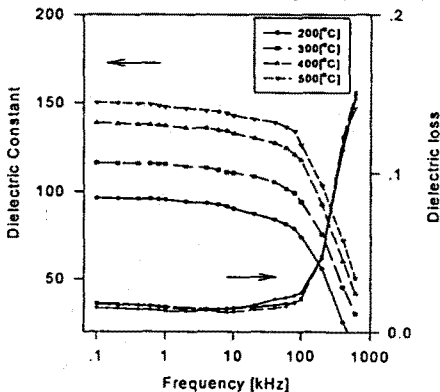


그림 8. 증착온도에 따른 유전상수의 주파수 의존성

Ca의 치환량에 따라 기판온도 400[°C]에서 증착하여 600[°C]에서 열처리한 시편의 온도에 따른 정전용량의 변화를 그림 9에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서 ±5[%]이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타냈다.

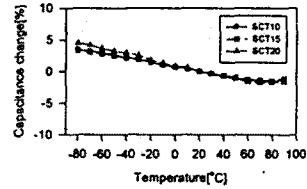


그림 9. 온도변화에 따른 정전용량의 변화

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 박막을 조성변화와 증착온도를 변화시키면서 제작하여 박막의 구조적인 특성 및 유전특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

- (1) XRD 분석으로부터 SCT 박막은 모든 조건에서 (111) 우선배향성을 나타내었고, 증착온도가 증가함에 따라 피크의 상대적인 크기를 볼 때 증가를 나타내었다.
- (2) EPMA 분석결과 SCT 박막의 A-site와 B-site 원자량의 구성비가 1.081~1.117으로 거의 화학량론비적임을 알 수 있었다.
- (3) 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적으로 유전상수의 증가를 나타냈으며, 후속 열처리온도는 600[°C]가 최적임을 나타내었다.
- (4) 유전상수의 온도특성은 모든 조건에서 -80~+90[°C]까지의 온도범위에서 거의 변화가 없었으며 유전손실도 0.1 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.
- (5) 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서 ±5[%]이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타냈다.
- (6) 본 연구에서 사용된 모든 시편은 주파수 증가에 따라 유전완화 현상을 보였으며 완화주파수는 200[kHz] 이상이었다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. B. MACCHESNEY, P. K. GALLAGHER et al., "Stabilized Barium Titanate Ceramics for Capacitor Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46[5], pp.197~202, 1963.
- [2] M.J. Russ, and D.I. Kennedy, "The Effects of Double Insulating Layers on the Electroluminescence of Evaporated ZnS:Mn Films", J. Electrochem. Soc., Vol.114, pp.1066-72, 1967.
- [3] Z. Surowiak, Y.S. Nikitin, S.V. Biryukov, I.I. Golovko, V.M. Mukhortov, and V.P. Dudkevich, "The Growth Process and Certain Ferroelectric of Heteroepitaxial Ba_{1-x}Sr_xTiO₃/MgO (001) Thin Films" Solid Films, Vol.208, pp.76-86, 1992.
- [4] Z. Surowiak, A.M. Margolin, I.N. Zaharochenoko, 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, Vol.176, pp.227-46, 1989.
- [5] A.E. Feuersanger, A.K. Hagenlocher, and A.L. Solomon, "Preparation and Properties of Thin Barium Titanate Films," J. Electrochem. Soc., Vol.111[12], pp.1387-391, 1964.