

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의한 SCT 박막의 제조 및 특성

Fabrication and Properties of SCT thin film by RF Magnetron Sputtering Method

김진사 광운대학교 전기공학과
백봉현 광운대학교 전기공학과
김충혁 광운대학교 전기공학과
최운식 대불대학교 전기전자공학부
박용필 동신대학교 전기전자공학부
박건호 청강문화산업대학 이동통신과
이준웅 광운대학교 전기공학과

Jin-Sa Kim Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.
Bong-Hyun Paek Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.
Chung-Hyeok Kim Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.
Woon-Sik Choi Dept. of Electric & Electronic Eng., Daebul Univ.
Yong-Pil Park Dept. of Electric & Electronic Eng., Dongshin Univ.
Geon-Ho Park Dept. of Mobile Communication, Chungkang College of Cultural Industrial
Joon-Ung Lee Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.

Abstract

In this paper, the $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (SCT) thin films were deposited at various substrate temperature using RF magnetron sputtering method on optimized Pt-coated electrodes (Pt/TiN/SiO₂/Si). An influence of substrate temperature and annealing temperature on the structural and dielectric properties are investigated. The substrate temperature changed from 100[°C] to 500[°C] and crystalline SCT thin films were deposited above 400[°C]. All thin films had (111) preferred orientation, the (100) oriented films were obtained at the substrate temperature above 400[°C]. 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, then not affected by substitutional contents. The capacitance characteristics appears a stable value within ± 5 [%].

1. 서 론

최근의 산업구조가 고도 전문화됨에 따라 전기 전자 부품의 경박단소화가 급속히 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 세라믹의 박막 제조기술은 전기전자 소자를 소형화, 대용량화, 다기능화 및 고신뢰성화의 방향으로 연구개발이 꾸준히 진행되고 있다.¹⁾ 특히 세라믹 박막은 경박단소의 요구에 부응할 뿐만아니라 세라믹 벌크(bulk)에서는 가질 수 없는 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타내므로 반도체 분야에서 집적도를 높이기 위한 고유전을 박막재료로서 개발이 요구되고 있다. 또한 국내·외적으로 사용되고 있는 유전박막인 SiO₂와 Si₃N₄을 대체할 유망한 유

전박막으로 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 스퍼터링법을 이용하여 Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 웨이퍼 위에 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 박막을 Ca의 치환량과 기판온도를 변화시키면서 제조하여 구조적 및 유전적인 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 SCT 세라믹의 타겟 제조

본 연구에서는 타겟을 제조하기 위하여 SrCO₃, CaCO₃, TiO₂ 등의 시료를 사용하였으며, 각 시료는 기본 조성식 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(x=0.1, 0.15, 0.2)으로 하여 타겟을 제작하였다. 또한 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 _{1-x} Ca _x)TiO ₃	
A : B Sr : Ca	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)TiO₃(SCT)로 조성된 타겟을 RF 스퍼터링 장치의 타겟 홀더에 부착한 후에 기판과 타겟의 거리는 45[mm]로 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.

그림 1에 실리콘 웨이퍼 위에 증착된 SCT 박막의 단면도를 나타내었고, 표 2에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 상부전극(top electrode)은 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 백금을 직경 1[mm]로 하여 2000[A]의 두께로 증착하여 사용하였다.

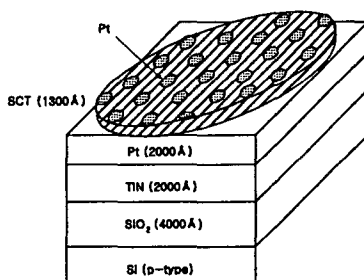


그림 1. SCT 박막의 단면도

2.3 측정

2.3.1 구조적인 특성

증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립의 크기

표 2. SCT 박막의 스퍼터링 조건

Target(2inch)	SCT10, 15, 20
Substrate	P-type Pt/TiN/SiO ₂ /Si(100)
Base pressure	5 × 10 ⁻⁶ [Torr]
Working pressure	2 × 10 ⁻² [Torr]
RF power	140 [W]
Substrate temperature	100 ~ 500 [°C]
Ar : O ₂	4 : 1
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 타겟의 조성에 따른 증착된 박막의 물질분석을 하기 위하여 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하였고, EDS에서 나타나는 각 피크에 대한 정확한 정량분석을 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 구하였다.

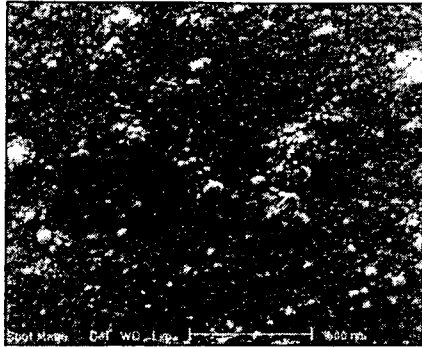
3. 실험결과 및 고찰

3.1 구조적인 특성 분석

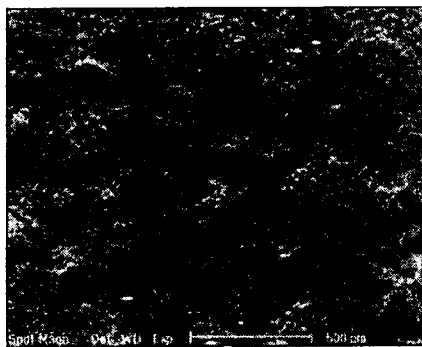
3.1.1 SCT 박막의 미세구조

사진 1는 기판온도(200~500[°C])에 따른 SCT 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 모든 시편이 매우 미세한 결정립(grain)으로 치밀하고 균일한 결정립 분포를 가지고 있다. 기판온도가 증가되면서 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알수 있었으며, 기판온도 400[°C]이상에서 결정립이 크게 성장되고 두

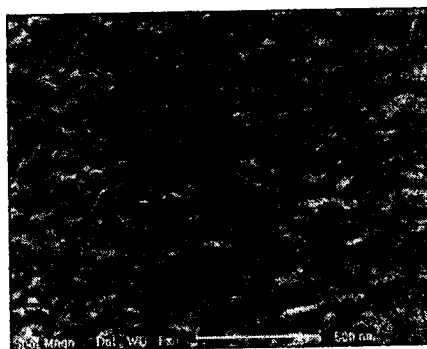
렛해짐을 관찰할수 있었다. 이것은 기판온도 400 [°C]가 SCT 시편의 결정립의 성장이 활성화되는 온도임을 알수 있다. 사진 1(e)에 기판온도 400[°C]에서 증착된 박막의 단면을 나타내었다.



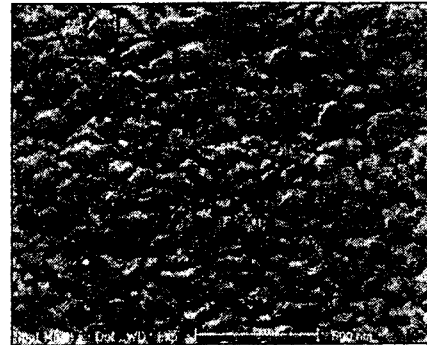
(a) 200[°C]



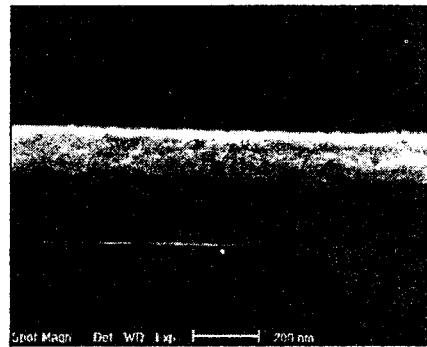
(b) 300[°C]



(c) 400[°C]



(d) 500[°C]



(e) 400[°C], 단면

사진 1. 기판온도에 따른 SCT 박막의 전자현미경 사진

3.1.2 X-ray 회절 분석

SCT 박막의 결정구조 및 배향성을 알아보기 위하여 X선 회절분석을 하였다. 그림 2는 기판온도 (100~500[°C])를 변화시키면서 제조한 박막의 XRD 형태를 나타내었다. 기판온도에 따라 XRD 피크의 커다란 변화는 관찰할수 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 3은 기판온도 400[°C]에서 Ca의 치환량에 따라 결정성의 변화를 나타낸 것이며, 각 시료마다 커다란 결정성 및 배향성의 변화는 나타나지 않았으며, 결정구조는 Ca의 첨가량이 15[mol%]일 때 가장 뚜렷하게 성장하였다. 이러한 경향은 Z.Surowiak 등의³⁾ 같은 증착조건하에서 SrTiO₃계 박막은 일정한 배향성을 갖는다는 결과와 같음을 알수 있다.

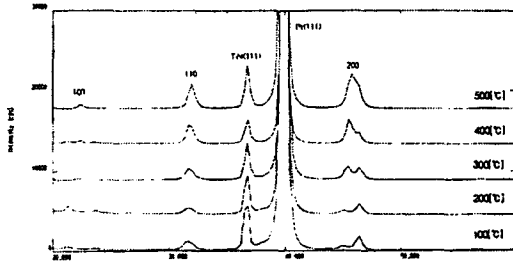


그림 2. 기판온도에 따른 SCT 박막의 XRD

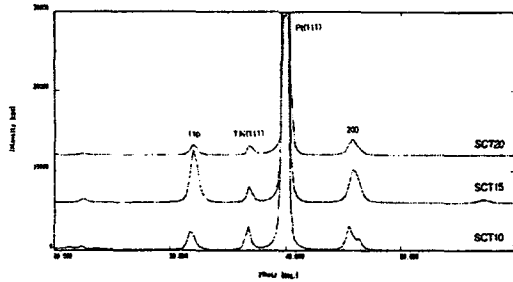


그림 3. Ca 치환량에 따른 SCT 박막의 XRD

3.1.3 SCT 박막의 EDS 분석

RF sputtering법으로 제조한 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 박막의 EDS 분석 결과와 증착된 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하였으며 분석 결과는 표 3에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 모든 시편에서 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 화학량론비로부터 약간씩 벗어남을 보이고 있다. 이것은 타겟의 조성 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 중의 Ca 원소의 스퍼터링을, 즉 기판에 달라붙는 접촉율이 크기 때문으로 판단된다.

표 3. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 박막의 구성비

Composition	Sr	Ca	B-site (Ti)	A/B ratio $(\text{Sr}+\text{Ca})/\text{Ti}$
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.

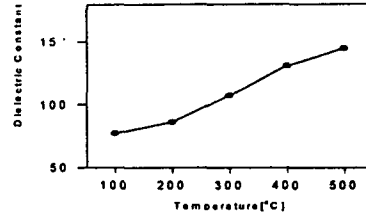


그림 4. 증착온도에 따른 유전상수

3.3 유전율의 온도특성

그림 5는 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.

그림 6는 SCT 박막의 증착시 Ca의 변화량에 따른 유전상수 및 유전손실의 온도특성을 나타내었다. 모든 시편은 400[°C]에서 증착한 후 600[°C]에서 열처리한 것으로 Ca의 치환량이 증가함에 따라 Ca=15[mol%]까지는 약간 증가를 나타내다가 그 이상 치환되면 유전상수가 급격히 감소하는 것으로 보아 양호한 특성을 얻을 수 있는 Ca의 치환 한계는 15[mol%]까지라고 생각된다.

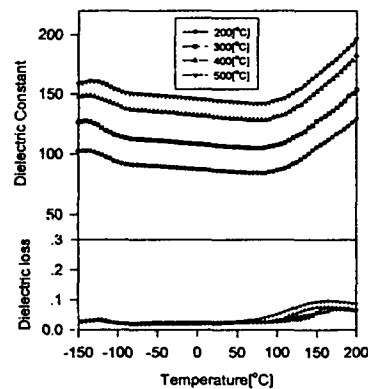


그림 5. 증착온도에 따른 유전상수의 온도 의존성 온도 변화에 따른 정전용량의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)는 측정된 정전용량을 이용하여 식 (1)로부터 계산하였다.

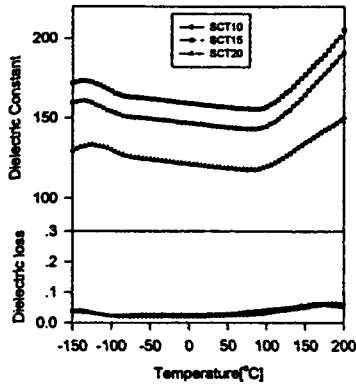


그림 6. Ca 변화량에 따른 유전상수의 온도의존성

$$TCC = \frac{C_t - C_{20}}{C_{20}} \times 100[\%] \quad (1)$$

여기서, TCC: 정전용량의 온도계수[%],

C_{20} : 20[°C]에서의 정전용량[F]

C_t : t[°C]에서의 정전용량[F]

Ca의 치환량에 따라 기판온도 400[°C]에서 증착하여 600[°C]에서 열처리한 시편의 온도에 따른 정전용량의 변화를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서 $\pm 5[\%]$ 이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타냈다.

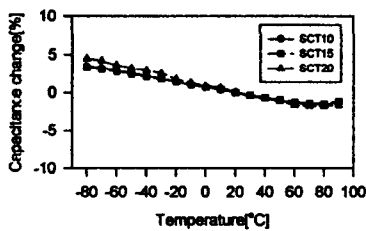


그림 7. 온도변화에 따른 정전용량의 변화

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 박막을 조성변화와 증착온도를 변화시키면서 제작하여 박막의 구조적 및 유전특성을 측정 한 결과는

다음과 같다.

(1) XRD 분석으로부터 SCT 박막은 모든 조건에서 (111) 우선배향성을 나타내었고, 증착온도가 증가함에 따라 피크의 상대적인 크기를 볼 때 증가를 나타내었다.

(2) EDS 분석결과 SCT 박막의 A-site와 B-site 원자량의 구성비가 1.081~1.117으로 거의 화학량론 비적임을 알 수 있었다.

(3) 유전상수는 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적인 증가를 나타내었다.

(4) 유전상수의 온도특성은 -80~+90[°C] 까지의 온도범위에서 거의 변화가 없었으며 유전손실도 0.1 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.

[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] 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.

[3] Z. Surowiak, A.M. Margolin, I.N. Zaharenko, and S.V. Biryukov, "The Influence of structure on the Piezoelectric properties of BaTiO_3 and $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ Thin Films with a Diffuse Phase Transition," Thin Solid Films, Vol.176, pp.227-46, 1989.

[4] 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.

[5] P.C. Van Buskirk, R. Gardiner, and P.S. Kirilin, "Microstructure of Thin Films Grown By Reduced-Pressure CVD," MRS Symposium Proceeding, Vol.202, pp.235, 1991.