

SCT 박막의 Ca 치환량에 따른 유전특성에 관한 연구

백봉현*, 김진사*, 정해덕**, 이성일°, 김용주°, 김충혁*, 이준웅*
 * 광운대학교, ** 목포대학교, ° 충주대학교

A Study on Dielectric Properties of SCT Thin Films with substitutional contents of Ca

B.H Paek*, J.S Kim*, H.D Jeong**, S.I Lee°, Y.J Kim°, C.H Kim*, J.U Lee*
 *KwangWoon Univ. **MokPo Univ. °ChungJu Univ.

Abstract

SCT thin films were deposited with substitutional contents of Ca using RF magnetron sputtering method, and the structural and dielectric properties are investigated. SEM and XRD were examined to analysis of structural characteristics. The crystallinity of SCT thin films and dielectric constant were increased at Ca 15[mol%]. While, it was decreased when the substitutional contents of Ca exceed over 15[mol%].

분쇄한후 전기로에서 1100°C(2hr)동안 하소(calcining)하였다. 하소된 혼합물을 재분쇄한 후 유기바인더(P.V.A:polyvinylalchole)를 3 [wt%] 혼합하여 시브 셰이커(sieve shaker) 325(mesh:45[μm])을 이용하여 체가름(sieving)함으로써 입도를 균일하게 한 후 원통금형(φ63mm)에 35g씩 넣고 3000 [kg/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 1270°C에서 2시간 동안 ZrO₂분말 분위기에서 소결하여 유기바인더를 제거하였다. 소결 후 타겟은 직경 50mm, 두께 6mm 로 제작하였으며 Ohmic Contact가 되도록 silver paste로 구리관과 접촉한후 160°C에서 2시간 동안 열처리하였다. 표 1은 Ca 치환량에 따른 타겟의 종류이다.

1. 서 론

반도체 산업이 발달하면서 점차 대용량, 고집적, 소형화에 편승한 Microelectronic 소자의 발전이 눈부시게 이루어지고 있다. 이런 소자들은 점차 그 집적도가 커지면서 기존의 재료로는 용량의 한계에 부딪치고 있어 새로운 재료의 개발의 필요성이 크게 대두되게 되었다. 반도체 기술을 대표하는 제품인 DRAM 소자에 있어서도 미세화에 의한 고집적도가 촉진되고 있다. 기존의 DRAM 구조에서 안정된 동작을 위해서는 단위셀당 30fF의 충전용량이 필요하며 DRAM 동작전압이 점차 낮아지므로 필요한 충전용량은 더욱 증가하게 된다.

이에 페로브스카이트 구조를 갖는 강유전체 박막인 SrTiO₃는 상온에서 입방정 구조로 높은 유전율(εr = 300)을 가지며 낮은 전이온도(Tc=108K)를 가지기 때문에 안정된 조성의 박막을 제조하기가 용이하므로 고유전 박막재료로 많은 관심이 모아지고 있다.

본 논문에서는 비교적 안정성과 재현성이 좋은 RF magnetron sputtering 방법으로 SrTiO₃의 온도특성을 향상시키기 위해 Ca를 첨가함으로써 Ca 치환량에 따른 박막의 미세구조 및 유전특성에 관하여 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. SCT 세라믹 타겟 제조

타겟을 제조하기 위해 SrCO₃, CaCO₃, TiO₂ 시료를 사용하여 A:B=1:1 [mol%], 조성식 (Sr₁-x·Caₓ)TiO₃ (0.1≤X≤0.2) 인 시편을 제작하였다. 시료는 전자천칭으로 측량하여 아세톤을 분산매로 혼합

표 1. 타겟의 종류

Sr : Ca	A : B	
0.9 : 0.1	1 : 1	SCT 10
0.85 : 0.15		SCT 15
0.8 : 0.2		SCT 20

2-2. 박막 제조

SCT 박막을 제작하기 위해 (Sr₁-x·Caₓ)TiO₃ (0.1≤X≤0.2) 으로 조성된 타겟을 챔버내 타겟홀더에 부착한후 기관과의 거리를 45mm로 하였다. 증착될 실리콘 웨이퍼(10×10 mm²)는 초음파 세척기로 표면의 잔류 불순물을 깨끗이 세척한 후 마스크를 씌워 기판에 고정하였다. 안정된 플라즈마 상태를 유지하기 위해 산소와 아르곤 가스 분위기에서 서터를 달은 채 30분 동안 예비 스퍼터링을 행하였으며 기관온도 400°C에서 SCT박막을 제작하였다. 상부전극은 DC 스퍼터링법으로 마스크를 씌워 Pt (백금)을 사용하여 직경 1mm, 두께 2000Å로 증착하였다. 그림 1은 SCT 박막의 단면도를, 표 2는 증착조건을 나타내었다.

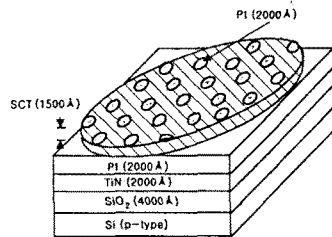


그림 1. SCT 박막의 단면도

표 2. SCT 박막의 증착조건

Target(2inch,5mm)	SCT10, SCT15, SCT20
Substrate	P-type Pt/TiN/SiO ₂ /Si(100) Silicon Wafer
Base pressure	5 × 10 ⁻⁶ [Torr]
Working pressure	2 × 10 ⁻² [Torr]
RF power	140[W]
Substrate temperature	400[°C]
Ar : O ₂	20 : 5 [sccm]
Target-Substrate distance	45[mm]
Deposition time	80[min]

3. 결과 및 고찰

3-1. 구조적 특성

사진 1은 Substrate temperature 400[°C] 조건에서 증착된 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.2) 박막의 Ca 치환량에 따른 박막의 미세구조 및 단면을 나타낸다. 모든 시편이 매우 미세한 결정립으로 이루어져 있으며 균일한 결정립 분포를 가지고 있었다. Ca 치환량 15 [mol%]까지는 치환량과 결정립의 크기가 비례하다 20 [mol%] 되면서 현저히 작아짐을 보이고 있다. 또한 각 결정립들의 roughness도 15 [mol%] 까지가 가장 양호함이 확인되었다.

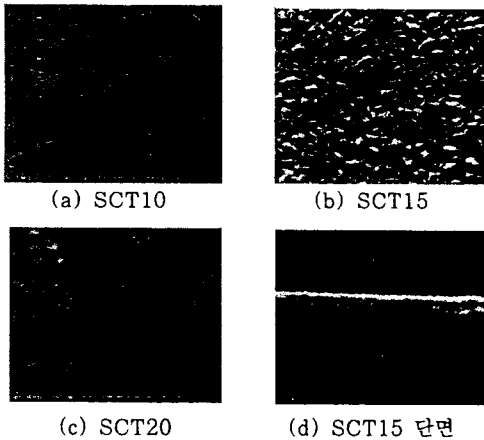


사진 1. 400[°C]에서 증착한 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 박막의 SEM사진

그림 2는 Ca 치환량에 따른 SCT 박막의 XRD 결과이다. XRD 피크의 상대적 크기를 볼 때 Ca의 치

환량이 15 [mol%] 일 때 (110)과 더불어 (200) 방향으로 가장 뚜렷하게 배향을 하였으며 Ca 치환량에 관계없이 (111) 방향성을 하고 있는데 이는 웨이퍼 하부전극으로 Pt를 사용하고 있기 때문이다.

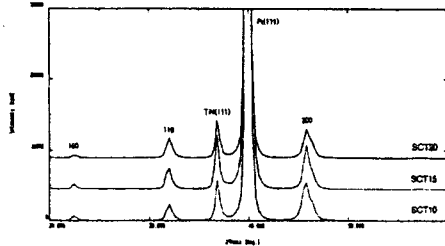


그림 2. (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 박막의 XRD

3-2. 유전 특성

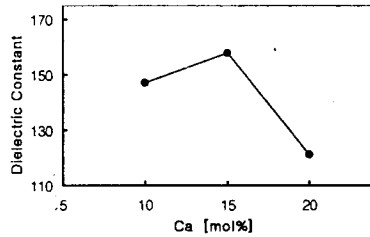


그림 3. Ca 치환량에 따른 유전상수의 변화

그림 3은 상온 25 [°C] 에서 주파수 10 [kHz] 조건하에서 증착온도 400 [°C] 로 제작된 SCT 박막의 Ca치환량에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. Ca치환량이 증가함에 따라 유전상수가 최고 158까지 증가하다 20 [mol%] 부터 감소하는 경향을 보이고 있다. Ca치환량이 15 [mol%] 일 때 가장 높은 유전상수를 얻을 수 있었다.

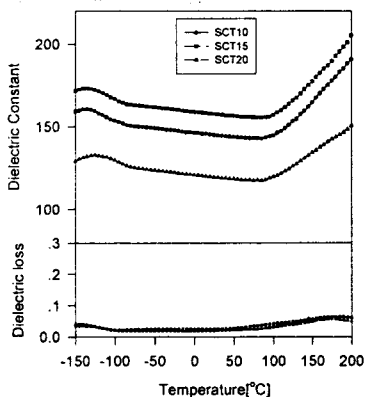


그림 4. Ca 치환량에 따른 유전상수와 유전손실의 온도 특성

그림 4는 SCT 박막의 측정온도 $-150 \sim 200[^\circ\text{C}]$ 에서의 유전율과 유전손실을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Ca 치환량이 15[mol%] 때가 가장 양호한 유전상수 값을 얻을 수 있었다. 또한 각 시편의 유전손실에 대한 온도 특성으로부터 $90[^\circ\text{C}]$ 이상에서 유전상수와 유전손실이 증가함을 보이고 있으며 유전손실도 0.02 이하의 안정된 값을 보이고 있다.

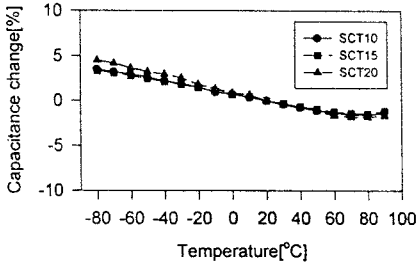


그림 5. 온도변화에 따른 정전용량의 변화

그림 5는 Ca 치환량에 따른 정전용량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 모든 시편이 $-80 \sim 90[^\circ\text{C}]$ 범위에서 정전용량 변화를 $\pm 5[\%]$ 이하의 양호한 값을 나타내고 있다.

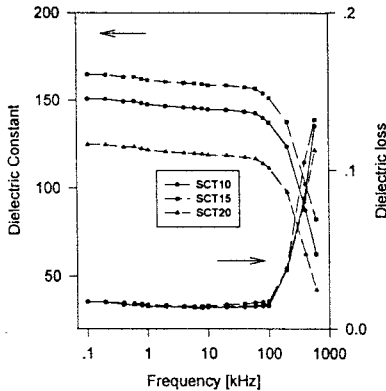


그림 6. 주파수에 따른 유전상수 및 유전손실

그림 6은 SCT 박막의 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 상온에서 측정한 값들이다. 주파수가 $0.1[\text{kHz}]$ 부터 증가함에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가 $200[\text{kHz}]$ 이상일 때 급격히 감소하였다. 감소의 정도는 Ca 치환량이 15[mol%] 일 때 가장 두드러지게 나타나며, 모든 시편에서 주파수 $0.1 \sim 200[\text{kHz}]$ 범위에서 유전손실 0.02이하의 양호한 값을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF Magnetron Sputtering 법을 이용하여 DRAM 소자로 유망시 되는 SrTiO_3 에 Sr의 일부를 Ca로 치환함으로써 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) 박막을 제조하여 Ca 치환량이 유전특성 및 온도특성에 미치는 영향에 관하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입성장은 Ca 치환량이 증가함에 따라 증가하다. Ca를 15 [mol%] 치환시 가장 양호한 결정성장을 확인할 수 있었다.
2. XRD 분석에서 모든 조건에서 (111) 배향성을 나타내었다.
3. Ca 치환량이 15 [mol%] 일때 가장 큰 유전상수 (158)의 값을 얻을 수 있었다.
4. 유전상수의 온도특성은 $-80 \sim 90 [^\circ\text{C}]$ 까지 모든 박막에서 $\pm 5 [\%]$ 의 양호한 값을 확인할 수 있었고, 유전손실도 0.02이하의 안정된 값을 얻을 수 있었다.

(참 고 문 헌)

- (1) K.Fujimoto, Y.Kobaashi, and K.Kubata, "Growth of $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Thin films by R.F.Magnetron Sputtering," Thin Solid Films, Vol.169, pp.249-56, 1989.
- (2) Z.Surowiak, A.M.Margolin, I.N.Zaharochenoko, 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.
- (3) 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.
- (4) 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 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3/\text{MgO}(001)$ Thin Films," Thin Solid Films, Vol.208, pp.76-86, 1992.
- (5) S.Matsubara, S.Miura, Y.Miyasaka, and N. Shohata, "Preparation of epitaxial ABO₃ Perovskite-type Oxide Thin Films on a $(100)\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Si}$ Substrate," J. Appl. Phys., Vol.66(12), pp.5826-832, 1989.