

열처리 온도에 따른 SCT 박막의 미세구조 및 유전특성

Microstructure and Dielectric Properties of SCT Thin Film with Annealing Temperature

김진사*, 조춘남*, 신철기*, 박건호**, 최운식***, 이성일****, 이준웅*

kim jin sa, cho choon nam, shin cheol gi, park geon ho, choi woon sik, lee sung il, lee joon ung

* Dept. of Electrical Eng. Kwangwoon University.

** Dept. of Mobile communication. Chungkang University.

*** Dept. of Electric & Electronic Eng. Daebul University.

**** Dept. of Safety Engineering. Chungju University

Abstract

The $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiN/SiO₂/Si) using RF sputtering method. The composition of SCT thin films deposited on Si substrate at room temperature is close to stoichiometry(1.102 in A/B ratio). Also, SCT thin films deposited on Pt-coated electrodes have the cubic perovskite structure and polycrystalline state. The maximum dielectric constant of SCT thin film is obtained by annealing at 600[°C]. The dielectric constant changes almost linearly in temperature ranges of -80~+90[°C].

1. 서 론

최근의 산업구조가 고도 전문화됨에 따라 전기전자 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 뿐만 아니라 세라믹 벌크(bulk)에서는 가질 수 없는 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타내므로 반도체 분야에서 집적도를 높이기 위한 고유전율 박막재료로서 개발이 요구되고 있다. 또한 국내·외적으로 사용되고 있는 유전박막인 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 스퍼터링법을 이용하여 Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 웨이퍼 위에 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT) 박막을 실온에서 증착한 후, 열처리 온도에 따른 미세구조 및 유전 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 SCT 타겟 및 박막 제조

본 연구에서는 타겟을 제조하기 위하여 SrCO₃, CaCO₃, TiO₂ 등의 시료를 사용하였으며, 시료는 기본 조성식 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT)으로 하여 타겟을 제작하였다. SCT 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[Å], TiN-2000[Å], Pt-2000[Å] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척하므로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였다. 표 1에 증착시 SCT

박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 상부전극(top electrode)은 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 백금을 직경 1[mm]로 하여 2000[Å]의 두께로 증착하여 사용하였다.

2.2 측 정

2.2.1 구조적인 특성

열처리하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 실온에서 증착된 박막의 정확한 정량분석을 하기 위하여 전자빔 미량분석법(Electron Probe Micro-Analysis, EPMA)을 이용하였다. 열처리온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 CuK-ALPHA1를 타겟으로 한 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였다.

2.2.2 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.

표 1. SCT 박막의 스퍼터링 조건

Target(2inch)	SCT
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]
Annealing temperature	300 ~ 800 [°C]
Ar : O ₂	4 : 1
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구조적인 특성 분석

3.1.1 SCT 박막의 미세구조

사진 1은 실온에서 증착한 후 열처리온도(300~800[°C]) 변화에 따른 박막의 미세구조를 나타낸 것이며 열처리온도가 증가함에 따라 입자의 크기가

점차 성장됨을 알 수 있었다. 특히 열처리온도 700[°C] 이상에서는 입자의 크기가 조대하게 성장되었으며 박막의 여러곳을 관찰한 결과 미세 크랙(micro crack)이 발견되었다. 이러한 미세 크랙은 SrTiO₃와 Si의 열팽창 계수가 각각 9.4×10^{-6} [°C⁻¹]와 2.6×10^{-6} [°C⁻¹]으로 차이가 크기 때문에 박막이 고온에서 상온으로 냉각될 때 열팽창 계수 차이에 의한 스트레스(stress)가 야기되어 박막내에 미세크랙을 야기시키는 것으로 사료된다. 따라서 박막의 최적 열처리 조건은 600[°C]임을 알 수 있다.

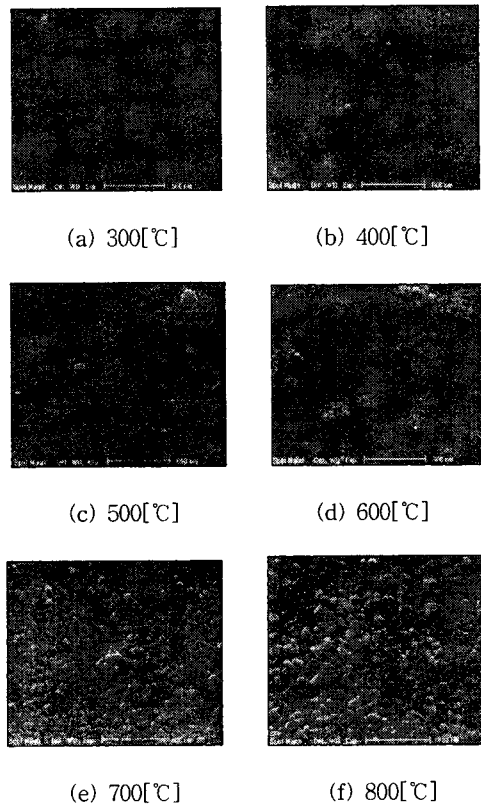


사진 1. 열처리 온도에 따른 SCT 박막의 전자 현미경 사진

3.1.2 X-ray 회절 분석

그림 1은 상온에서 증착한 박막을 열처리온도 300[°C]~800[°C]에서 각각 30분 동안 열처리하여 관찰한 XRD 피크이다. 열처리온도 600[°C]까지는 커다란 변화없이 열처리온도가 증가할수록 박막의 결정성이 약간씩 성장됨을 확인할 수 있었지만 700[°C]이상에서는 갑자기 (110) (200) 배향이 없어지고 (111) 배향도 아주 약해짐을 알 수 있었다. 이것은 SrTiO₃ 박막과 Si의 열팽창계수의 차이로 인해 고

온에서 열처리시 스트레스가 야기되어 결정성이 분산되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 열처리온도는 600[°C]로 하였을 때 최적의 열처리 온도임을 확인할 수 있었으며, 열처리 온도 600[°C]에서 가장 안정하게 다결정 페로브스카이트 구조가 성장됨을 알 수 있었다.

3.1.3 SCT 박막의 EPMA 분석

RF sputtering법으로 제조한 SCT 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하였으며 분석 결과는 표 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 시편에서 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 화학량론비로부터 약간씩 벗어남을 보이고 있다.

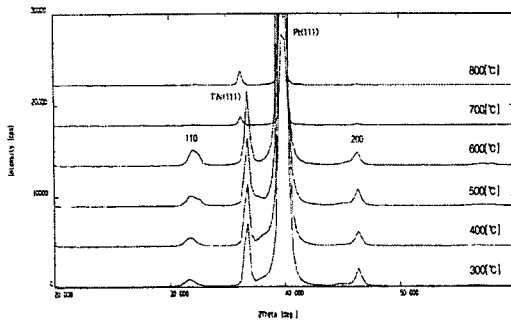


그림 1. 열처리온도에 따른 SCT 박막의 XRD

이러한 Ti의 결핍조성은 스퍼터링에 의해 증착이 진행되는 동안에 Ti의 낮은 접착계수(sticking coefficient)와 선택적인 재스퍼터링(resputtering) 효과에 의해서 발생된 것으로 사료된다.

표 2. SCT 박막의 구성비

Sr	Ca	B-site (Ti)	A/B ratio (Sr+Ca)/Ti
11.442	1.430	11.674	1.102

3.2 유전 특성

그림 2은 실온에서 증착한 SCT 박막을 300~800[°C]에서 각각 열처리하여 주파수 10[kHz]와 실온에서 측정한 유전율 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 유전율은 600[°C]에서 최대값을 가지며 700[°C], 800[°C]에서 갑자기 큰 폭으로 떨어짐을 알 수 있었다. 이것은 박막내에 존재하던 비정질구조가 후속 열처리에 의해서 결정화되고 결정립의 크기도 열처리에 의해서 증가되기 때문이

다.²⁾ 이러한 결과는 XRD 분석과 SEM 사진의 결과에서도 확인할 수 있었다. 따라서 열처리 온도가 600[°C]까지는 유전상수가 증가를 나타내지만 700[°C] 이상에서는 결정립의 크기가 조대하게 성장하고 박막의 여러곳에서 미세크랙이 관찰되므로 단위체적당 결정립의 수가 감소하여 유전율이 낮아지는 것으로 생각되며, XRD 분석결과에서도 알 수 있듯이 700[°C] 이상에서 배향성이 사라지거나 약해짐으로부터 알 수 있다.

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

여기서, TCC: 정전용량의 온도계수[%],

C_{20} : 20[°C]에서의 정전용량[F]

C_t : t[°C]에서의 정전용량[F]

600[°C]에서 열처리한 시편의 온도에 따른 정전용량의 변화를 그림 3에 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.³⁾

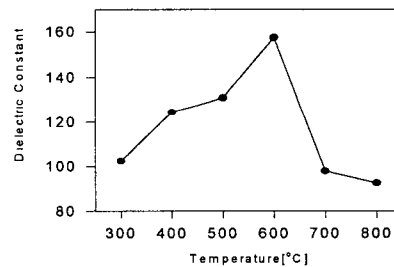


그림 2. 열처리온도에 따른 유전상수

3.3 유전율의 온도특성

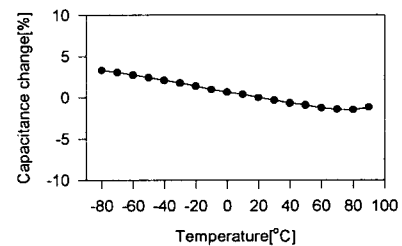


그림 3. 온도변화에 따른 정전용량의 변화

또한 본 연구에 사용된 유전체 박막이 완화제(relaxor) 즉 유전율의 피크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 600[°C]에서 열처리한 시편에 대하여 1, 10, 100[kHz]의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정 한 것을 그림 4에 나타내었다. 그림으로 부터 광범위한 상전이점을 갖는 시편은 relaxor임을 확인할 수 있었으며, 이러한 완화 현상은 Johnson등이 제시한 바와 같이 Sr²⁺, Ca²⁺ 등의 A-site 공공들의 구조적인 결함이 Ti⁴⁺이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다.⁴⁾

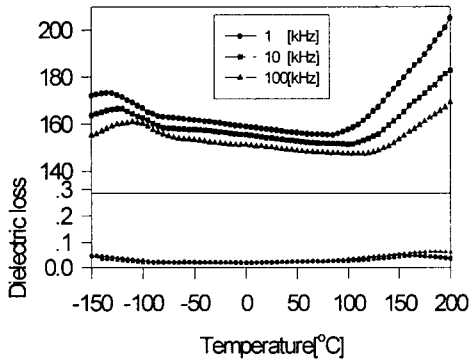


그림 4. 온도의 함수로서 유전상수와 유전손실의 주파수 의존성

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ 박막을 실온에서 증착한 후, 열처리온도에 따라 박막의 미세구조 및 유전특성을 측정 한 결과는 다음과 같다.

(1) SCT 박막의 입자성장은 열처리온도의 증가에 따라 증가하였으며, XRD 분석으로부터 열처리 온도 600[°C]에서 가장 안정하게 페로브스카이트 구조가 성장됨을 알 수 있었다.

(2) EPMA 분석결과 A-site와 B-site 원자량의 구성비가 1.102로 거의 화학량론비적임을 알 수 있었다.

(3) 유전상수는 열처리온도 600[°C]에서 가장 큰 증가를 나타내었다.

(4) 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온

도 범위에서 ±5[%]이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타내었으며, 또한 SCT 박막은 주파수 증가에 따라 유전완화 현상을 나타내었다.

[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] H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO₃ at Low Temperatures", J. Phys. Chem. Solids, Vol.11, p.274, 1959.

[3] R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the Properties of SrTiO₃ Boundary Layer Capacitor", Advances in Ceramics, Vol.1, pp.272~281, Edited by L. M. Levinson and D. C. Hill, 1981.

[4] W. Johnson, L. E. Cross, F. A. Hummel, "Dielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Ions", J. Appl. Phys., Vol.41, pp.2828~2833, 1970.