

SCT 세라믹 박막의 미세구조 및 전기적 특성

Microstructure and Electrical Properties of SCT Ceramic Thin Film

조춘남	광운대학교 전기공학과
김진사	광운대학교 전기공학과
신철기	광운대학교 전기공학과
최운식	대불대학교 전기전자공학부
김충혁	광운대학교 전기공학과
박용필	동신대학교 전기전자공학과
이준웅	광운대학교 전기공학과

Choon-Nam Cho	Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.
Jin-Sa Kim	Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.
Cheol-Gi Shin	Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.
Woon-Sik Choi	Dept. of Electric & Electronic Eng., Daebul Univ.
Chung-Hyeok Kim	Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.
Young-Pil Park	Dept. of Electric & Electronic Eng., Dongshin Univ.
Joon-Ung Lee	Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.

Abstract

The $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (SCT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiN/SiO₂/ Si) using RF sputtering method with substitutional contents of Ca. The maximum grain of thin films is obtained by substitution of Ca at 15[mol%]. The dielectric constant was increased with increasing the substitutional contents of Ca, while it was decreased if the substitutional contents of Ca exceeded over 15[mol%]. The dielectric constant changes almost linearly in temperature ranges of $-80 \sim +90$ [°C]. The temperature properties of the dielectric loss have a stable value within 0.02 independent of the substitutional contents of Ca. All SCT thin films used in this study show the phenomena of dielectric relaxation with the increase of frequency, and the relaxation frequency is observed above 200[kHz].

1. 서론

최근 반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로 소자의 경박 단소화가 빠르게 진행되고 있으며, 이 과정에서 박막 기술은 전기전자재료 뿐만 아니라 새로운 비정질재료, 유전재료, 센서재료, 복합재료 등의 응용이 모색되고 있다.

이중에서도 특히 세라믹 박막은 경박 단소화의 요구에 부응할 뿐만 아니라 세라믹 벌크(bulk)에서는 가질 수 없는 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타낸다.^{1,2)}

또한 고유전율 절연막으로 사용될 수 있는 고유전체 재료로는 TiO₂, Ta₂O₅, BaTiO₃, SrTiO₃, BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃), PbTiO₃ 등이 있다. 이중에서도 SrTiO₃는 상온에서 입방정 페로브스카이트 구조로 높은 유전율($\epsilon_r=320$)을 가지며, 낮은 유전체 전이온도($T_c=108$ [K])를 갖기 때문에 정전용량의 온도에 따른 변화가 적어서 안정된 조성의 박막을 제조하기가 비교적 용이하므로 차세대 유전 박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다.

따라서 본 연구에서는 SrTiO₃계 박막의 Sr의 일부를 정전용량의 온도 특성면에서 우수한 Ca로 치

환시커 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) TiO_3 (SCT) 박막을 제조하여 구조적 및 전기적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. SCT 박막 제조

본 연구에서는 구조적 및 전기적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO_3 계 세라믹 박막을 제조하기 위하여 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) TiO_3 ($0.1 \leq x \leq 0.2$)으로 조성된 타겟을 제작하였으며, 표 1은 본 실험에 사용된 박막의 종류를 나타내었다.

표 1. 박막의 종류

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

본 실험에 사용된 기판은 비저항값이 $1.5 \sim 3[\Omega \cdot \text{cm}]$ 인 P-type Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며 사양은 SiO₂-4000[Å], TiN-2000[Å], Pt-2000[Å] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 $10 \times 10[\text{mm}]$ 으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 2에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 400[°C]에서 증착된 박막을 전기로(furnace)에서 600[°C]로 30분 동안 열처리(annealing) 하였으며, 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 1[mm]의 크기로 백금(Pt)을 2000[Å]의 두께로 증착하여 사용하였다.

2-2. 측 정

SCT 박막에 대한 결정립 크기와 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 증착된 박막의 Ca의 변화량, 기판 온도 및 열처리 온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(XRD)을 이용하여 분석하였다.

또한 증착된 시편의 유전상수는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 $-150 \sim 200[^\circ\text{C}]$, 10[kHz], 1[Vrms] 에서 정전용량을 측정한 후 식 (1)에 의하여 계산하였다.

표 2. SCT 박막의 스퍼터링 조건

Target(2inch)	SCT10, SCT15, SCT20
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	400 [°C]
Ar : O ₂	4 : 1
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

여기서, ϵ_r : 비유전율, ϵ_0 : 진공중의 유전율 [F/m], C : 정전용량[F], S : 전극의 면적[m²], d : 박막의 두께[m]

시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며, 대략 1500[Å]이었다. 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer (HP 4192A)를 이용하여 1[Vrms], 0.1~1000[kHz]의 주파수 범위에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다. 박막의 전압-전류 특성은 Source Measure Unit(Keithley 236)을 사용하여 $10^{12} \sim 10^5[\text{A}]$ 의 전류 범위에서 전압을 일정속도로 증가하면서 온도의존성을 측정하기 위하여 온도범위 25~100[°C] 사이에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구조적인 특성

사진 1에 각 시편의 기판온도 400[°C]에서 증착된 박막과 600[°C]로 후속 열처리한 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 600[°C]의 후속 열처리에 의해서 시편의 결정립이 뚜렷하고 치밀하게 성장되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Ca의 치환량이 15[mol%]에서는 결정립의 크기가 약간 증가를 나타내다가 20[mol%]에서는 다시 작아짐을 알 수 있었다. 이러한 입성장의 역제는 유전 및 전기적 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.³⁾

그림 1(a)는 기판온도 400[°C]에서 결정성의 변화를 나타낸 것이며,

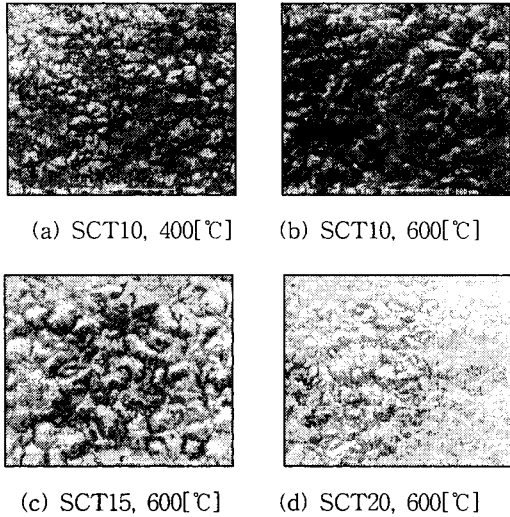


사진 1. SCT 박막의 전자 현미경 사진

그림 1(b)는 후속 열처리가 SCT 박막의 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였다.

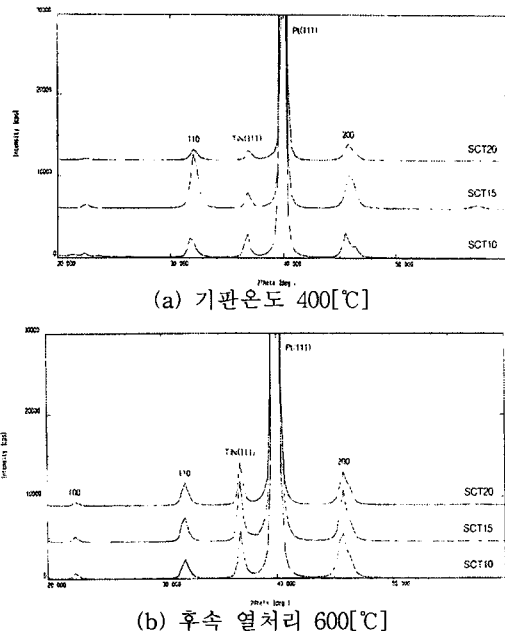


그림 1. SCT 박막의 XRD

열처리 후 모든 시편의 피크가 증가된 것으로부터 후속 열처리에 의해 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 이것은 기판온도 400[°C]에서 남아있던

비정질 구조가 후속 열처리에 의해서 결정화가 촉진되는 것으로 생각된다.

SCT 박막의 EDS 분석 결과로부터 증착된 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하였으며, 분석 결과는 표 3에 나타내었다.

표 3에서 알 수 있듯이 모든 시편은 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 화학량론적인 비로부터 벗어남을 나타내었다.

표 3. SCT 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

이것은 타겟의 조성 ($Sr_{1-x}Ca_x$)TiO₃ 중의 Ca 원소의 스퍼터링율, 즉 기판에 달라붙는 접착율이 크기 때문에 판단된다.⁴⁾ 그러나 대체로 전 조성에 걸쳐 A/B의 비가 1.081~1.117로써 거의 화학량론적임을 알 수 있었다.

3-2. 전기적 특성

그림 2는 SCT 박막의 유전상수 및 유전손실의 온도특성을 주파수 10[kHz], 1[V_{rms}]에서 측정하여 나타내었다. 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.

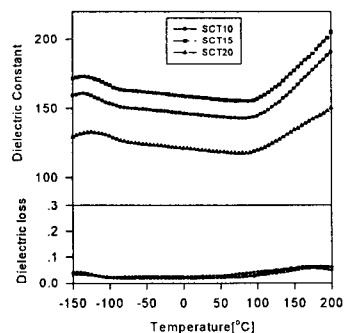


그림 2. SCT 박막의 유전상수와 유전손실의 온도 의존성

또한 각 시편의 유전상수에 대한 온도특성으로부터 -80[°C]에서 +90[°C]까지는 거의 일정함을 알 수 있었다.

온도 변화에 따른 정전용량의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)는 측정된 정전용량을 이용하여 식 (2)로부터 계산하였다.⁵⁾

$$TCC = \frac{C_t - C_{20}}{C_{20}} \times 100 [\%] \quad (2)$$

여기서, TCC: 정전용량의 온도계수[%],
 C_{20} : 20[°C]에서의 정전용량[F]
 C_t : t[°C]에서의 정전용량[F]

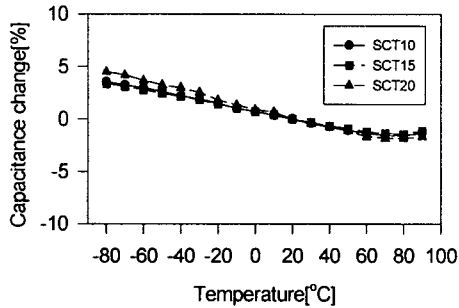


그림 3. 온도에 따른 정전용량의 변화

그림 3는 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타낸 것으로 시편의 정전용량의 온도계수는 -80 ~ +90 [°C]의 온도 범위에서 ±5[%]이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타내고 있다.

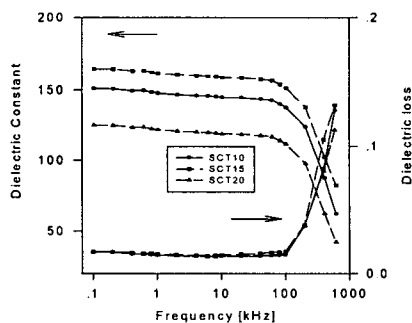


그림 4. 주파수에 따른 SCT 박막의 유전상수 및 유전손실

그림 4는 유전상수의 주파수 특성을 나타낸 것이며, 주파수가 0.1[kHz]로부터 증가됨에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가 200[kHz] 이상일 때 급격히 감소한다.

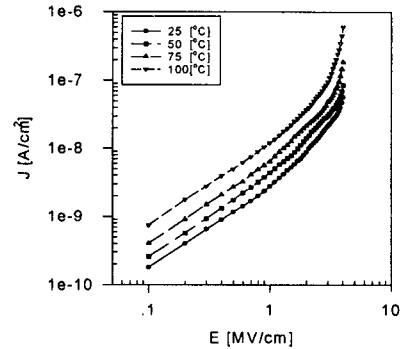


그림 5. 측정온도에 따른 SCT15 박막의 전압-전류 특성

또한 0.1~200[kHz] 범위의 주파수에서는 유전손실 값이 0.02 이하로 조성의 변화에 따라 커다란 차이를 보이지 않으나 200[kHz] 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 매우 커지는 경향을 나타내었다.

그림 5는 0SCT15 박막의 측정온도에 따른 전압-전류 특성을 나타내었다. 누설전류는 전체적으로 작은 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다. 또한 측정온도가 상승함에 따라 누설전류가 점진적으로 증가하였으며 모든 측정온도에서 일정한 기울기를 나타내었다. 전계가 0.8[MV/cm]까지는 누설전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하다가 그 이상 전계에서의 전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르고 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) TiO_3 (0.1 ≤ x ≤ 0.2) 박막을 RF 스퍼터링 방법으로 제작하여 구조적 및 전기적 특성을 측정한 결과는 다음과 같다.

- (1) SCT 박막의 입자성장은 Ca의 치환량이 15[mol%]일 때 가장 크게 성장하였다.
- (2) XRD 분석으로부터 SCT 박막은 600[°C] 열처리시 결정성의 향상을 알 수 있었다.
- (3) SCT 박막의 A/B의 비가 1.081~1.117로써

거의 화학량론적임을 나타내었다.

(4) Ca 치환량에 따른 유전상수는 15[mol%]에서 가장 우수한 유전특성을 얻을수 있었다.

(5) 온도에 따른 정전용량의 변화율은 -80~+90 [°C] 온도범위에서 $\pm 5[\%]$ 이하, 유전손실 0.02 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.

(6) 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200[kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.

(7) 전압-전류 특성으로부터 전계가 0.8[MV/cm]까지는 누설전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하다가 그 이상 전계에서의 전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. SUSUMU NISHIGAKI, KANJI MURANO et al., "Dielectric Properties of Ceramics in the system $(\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.25}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{3TiO}_2$ and Their Applications", J. Am. Ceram. Soc., Vol.65(11), pp.554~560, 1982.
2. D. W. Hoffman, and J. A. Thorton, "Internal Stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt Films Deposited by Sputtering from a Planar Magnetron Sources", J. Vac. Sci.&Technol., Vol.20(3), pp.355~358, 1982.
3. L. P. Cook, M. D. Vaudin et al., "Microstructural Changes during Processing of Laser Deposited BaTiO_3 and PZT Thin films", MRS Symposium Proceeding, Vol.202, pp.241~245, 1991.
4. 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.227~246, 1989.
5. H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO_3 at Low Temperatures", J. Phys. Chem. Solids, Vol.11, p.274, 1959.