

SCT 세라믹 박막의 전기적 특성

Electrical Properties of SCT Ceramic Thin Film

김원중*, 조춘남*, 김진사*, 소병문**, 송민중***, 박건호****, 김충혁*, 이준웅*****
C.N.Cho, J.S.Kim*, C.G.Shin, B.M.So, M.J.Song, G.H.Park, C.H.Kim*, J.U.Lee*****

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 at SCT15 thin film. 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 temperature properties of the dielectric loss have a stable value within 2% independent of the substitutional contents of Ca.

Key Words(중요용어) : thin film, substitutional contents, dielectric loss, dielectric relaxation

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)}

근래에는 반도체 기술의 향상으로 소자의 고집적화가 이루어지고 있으며 반도체 기술을 대표하는 DRAM 소자에 있어서도 미세화에 의한 고집적화가 촉진되고 있다.

또한 고유전을 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($T_c=108[\text{K}]$)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 Ca로 치환시켜 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (SCT) 박막을 제조하여 전기적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. SCT 박막 제조

본 연구에서는 구조적 및 유전적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO₃계 세라믹 박막을 제조하기 위하여 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3(0.1 \leq x \leq 0.2)$ 으로

* 광운대학교 전기공학과
** 익산 대학 전기과
*** 광주 보건대학 의공학과
**** 청강문화산업대학 이동통신과
***** 전기전자재료학회 회장

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 1.5~3[Ω cm]인 P-type Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며 사양은 SiO₂-4000[Å], TiN-2000[Å], Pt-2000[Å] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 2에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 200~500[°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.

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	200~500 [°C]
Ar : O ₂	4 : 1
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

2-2. 측 정

SCT 박막에 대한 결정립 크기와 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 증착된 박막의 Ca의 변화량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석법(XRD)을 이용하여 분석하였다. 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며, 대략 1500[Å]이었다. 정전용량의 주

파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 정전용량 및 손실계수를 측정하였으며 시편의 전압-전류 특성의 측정은 Source Measure Unit(Keithley 236)을 사용하여 측정하였다. 측정장치의 계략도는 그림1과 같다.

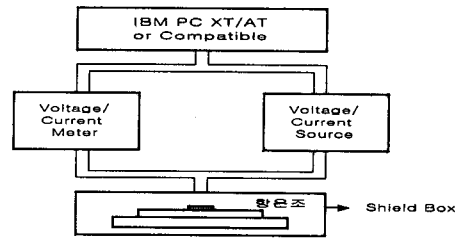
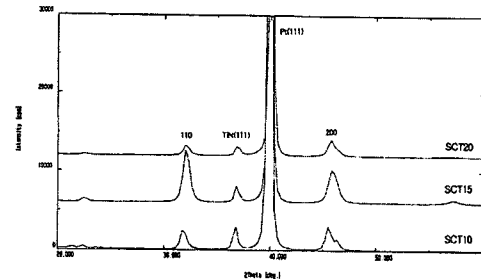


그림1. 전압-전류 측정시스템의 개략도

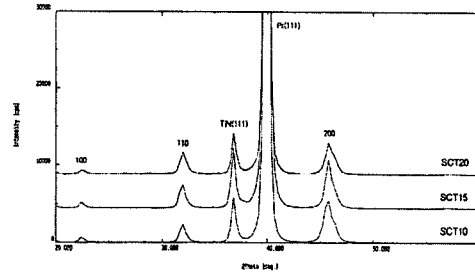
Fig.1. Block diagram of V-I measurement system

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 기판온도 400[°C]에서 결정성의 변화를 나타낸 것이며, 그림 2(b)는 열처리가 SCT 박막의 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였다.



(a) Substrate Temperature 400[°C]



(b) Annealing 600[°C]

그림 2. SCT 박막의 XRD

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of SCT thin films

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.³⁾

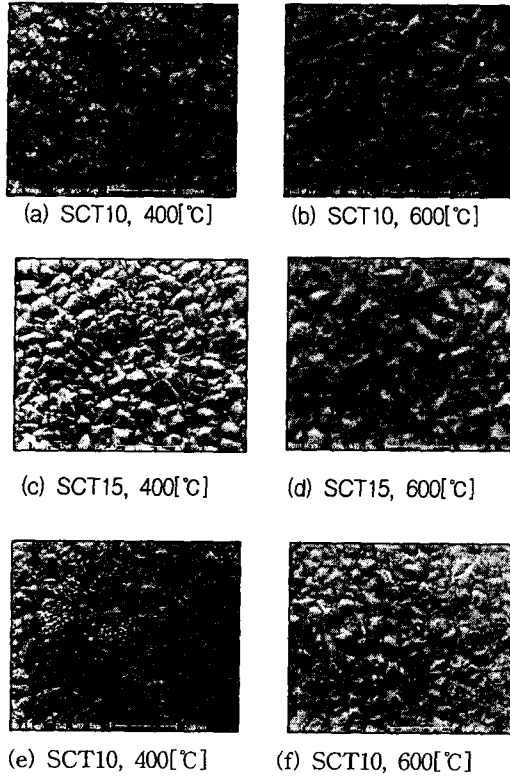


사진 1. SCT 박막의 전자 현미경 사진
Photo. 1. SEM photograph of SCT thin films

사진 1에 각 시편의 기판온도 400[°C]에서 증착된 박막과 600[°C]로 열처리한 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 600[°C]의 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 억제는 유전 및 전기적 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁴⁾

그림 3은 $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ 의 조성에 따라 결정격자의 크기 변화를 나타냈으며 전체 조성에 걸쳐 박막의 격자 크기는 벌크 격자 크기보다 크다. 벌크 SCT 시편의 경우 전체적으로 A-site에 의해서

영향을 받으므로 Sr의 일부가 Ca로 치환됨에 따라 격자상수는 감소를 나타내며, 15[mol%] 이상 과잉 치환하면 더이상 치환되지 못하고 포화를 나타내는 것으로 생각된다.

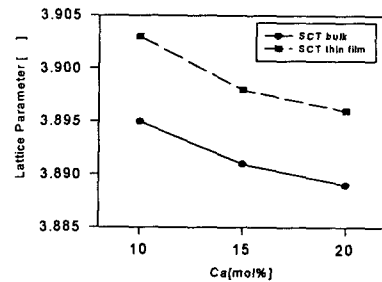


그림 3. Ca 치환량에 따른 SCT 벌크와 박막의 격자상수 변화

Fig. 3. Lattice parameter variation of SCT bulk and thin film with substitutional contents of Ca

표2은 RF sputtering법으로 제조한 $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하였으며 분석 결과이다. 표 2에서 알 수 있듯이 모든 시편은 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 화학량론적인 비로부터 벗어남을 보이고 있으나 대체로 전 조성에 걸쳐 A/B의 비가 1.081~1.117로써 거의 화학량론적임을 나타내었다.

표 2. 실리콘 웨이퍼에 증착된 $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ 박막의 구성비

Table 2. The composition of $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ thin film deposited on Si wafer

Composition	Sr	Ca	B-site (Ti)	A/B ratio (Sr+Ca)/Ti
x=0.1	12.179 (88.8[%])	1.536 (11.2[%])	12.688	1.081
x=0.15	10.293 (83.7[%])	2.005 (16.3[%])	11.316	1.086
x=0.20	9.800 (78.0[%])	2.772 (22.0[%])	11.249	1.117

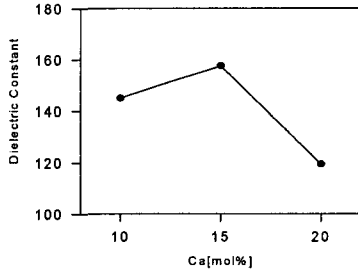


그림 4. 온도에 따른 정전용량의 변화
Fig. 4. Capacitance variation with temperature

그림 4는 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타낸 것으로 시편의 정전용량의 온도계수는 $-80 \sim +90$ [°C]의 온도 범위에서 $\pm 5\%$ 이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타내고 있다.

그림 5는 SCT15 박막의 측정온도에 따른 전압-전류 특성을 나타내었다. 박막은 측정온도가 상승함에 따라 누설전류가 점진적으로 증가하였으며 모든 측정온도에서 일정한 기울기를 나타냈다. 전계가 0.8 [MV/cm]까지는 누설전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하다가 그 이상 전계에서의 전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르게 있음을 알 수 있다.

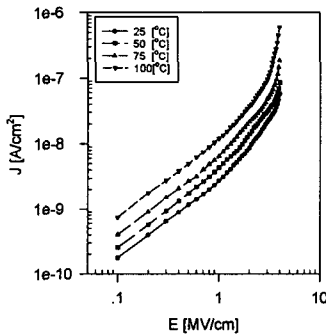


그림 5. 기판온도에 따른 SCT15 박막의 전압-전류 특성
Fig. 5. V-I characteristics of SCT15 thin films with substrate temperature

4. 결 론

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) 박막을 증착온도를 증가시키면서 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제작하

여 SCT 박막의 전기적 특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

(1) SCT 박막의 입자성장은 Ca의 치환량이 15[mol%]일 때 가장 크게 성장했으며, 증착온도의 증가에 따라 성장이 뚜렷하게 증가함을 알 수 있었다.

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

(3) EPMA 분석결과 SCT 박막의 A-site와 B-site 원자량의 구성비가 1.081~1.117으로 거의 1에 가깝게 나타남을 알 수 있었다.

(4) 온도에 따른 정전용량의 변화율은 모든 시편의 $-80 \sim +90$ [°C] 온도범위에서 $\pm 5\%$ 이하의 대단히 양호한 특성을 나타내었다.

(5) 전압-전류 특성으로부터 증착온도가 상승함에 따라 누설전류의 크기는 점차 증가함을 나타내었으며, 측정온도에 따라서도 측정온도가 증가함에 따라 누설전류값이 크게 증가함을 알 수 있었으며, 전계가 0.8 [MV/cm] 이하에서는 전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하며, 그 이상의 전계에서의 전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르고 있음을 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. 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.
4. 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.