

SCT 세라믹 박막의 열처리온도 특성

Properties with Annealing Temperature of SCT Ceramic Thin Film

김진사*, 조춘남*, 오용철*, 신철기*, 최윤식**, 김충혁*, 이준웅***

(J. S. Kim*, C. N. Cho*, Y. C. Oh*, C. G. Shin*, W. S. Choi**, C. H. Kim*, J. U. Lee***)

Abstract

The (Sr_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃(SCT) thin films are deposited on Pt-coated electrode (Pt/TiN/SiO₂/Si) using RF sputtering method. The maximum dielectric constant of SCT thin film is obtained by annealing at 600 [°C]. The temperature properties of the dielectric loss have a value within 0.02 in temperature ranges of -80~+90[°C]. The capacitance characteristics had a stable value within ±4[%]. The drastic decrease of dielectric constant and increase of dielectric loss in SCT thin films is observed above 200[kHz].

Key Words : Thin Film, Substrate, Annealing, Dielectric Constant, Dielectric loss

1. 서 론

최근에 반도체 기술의 향상으로 소자의 고집적화가 이루어지고 있으며 반도체 기술을 대표하는 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 소자에 있어서도 미세화에 의한 고집적화가 촉진되고 있다. 또한 DRAM 동작전압이 점차 낮아짐에 따라 필요한 충전용량을 증가시키기 위해서는 유전 박막의 두께 감소, 캐패시터 면적의 증가 그리고 고유전율 재료의 도입이 이루어져야 한다.[1] 캐패시터 면적을 증가시키는 방법으로 트랜지스터와 캐패시터를 3차원적으로 공간상에 배치하면 평면 배치에 비해 각소자의 면적을 넓게 확보할 수 있다. 4Mbit이상의 DRAM에서는 캐패시터 구조를 트랜치(trench) 또는 스택(stack)형 등의 셀 구조로

형성되며, 64Mbit과 256Mbit 이상에서는 종래의 이들 구조보다 더 복잡한 구조가 요구되고 있다. 그러나 새로운 구조를 갖는 셀은 실제 양산에 있어서는 재현성, 신뢰성 및 제조단가 등의 문제가 심각해진다. 또한 고유전율 절연막으로 사용될 수 있는 고유전체 재료로는 Ta₂O₅, BaTiO₃, SrTiO₃, BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃), PbTiO₃ 등이 있다.[2] 이 중에서도 SrTiO₃는 상온에서 입방정 페로브스카이트 구조로 매우 높은 유전율($\epsilon_r=320$)을 가지며, 낮은 유전체 전이온도($T_c=108$ [K])를 갖기 때문에 정전용량의 온도에 따른 변화가 적다. 또한 안정된 조성의 박막을 제조하기가 비교적 용이하므로 차세대 유전 박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다.

따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF 스퍼터링법을 이용하여 (Sr_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃(SCT) 세라믹 박막을 실온에서 증착한 후, 열처리 온도에 따른 구조 및 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실 험

2.1 (Sr_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃ 박막 제조

본 실험에서는 SrTiO₃계 세라믹 (Sr_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃

* : 광운대학교 전기공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1,
Fax: 02-912-5144,
E-mail: kkjinsa@hanmail.net)

** : 대불대학교 전기공학과

*** : KIEEME

(SCT)의 타겟을 만들어 RF 스퍼터링법을 이용하여 실온에서 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 전기로(furnace)에서 300~800[°C]로 30분 동안 열처리(annealing) 하였다. 실험에 사용된 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 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 1에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 1[mm]로 백금(Pt)을 2000[Å]의 두께로 증착하여 사용하였다.

표 1. SCT 박막의 스퍼터링 조건

Table 1. Sputtering conditions of SCT thin film

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]
Sputtering gas	Ar(80%) : O ₂ (20%)
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

2.2 측정

열처리하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하였고, 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(XRD)을 이용하였다. 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며, 대략 1500[Å]이었다. 또한 열처리된 시편의 유전상수(Dielectric Constant)는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도 범위 -150~200[°C]와 10[kHz], 1[Vrms]에서 정전용량을 측정하였다. 또한 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 1[Vrms], 0.1~1000[kHz]의 주파수 범위에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구조적인 특성

그림 1은 SCT 박막을 실온에서 증착한 후, 전기

로에 열처리온도(300~800[°C])에서 각각 30분 동안 열처리하여 관찰한 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 열처리된 박막이 고온에서 상온으로 냉각될 때 열팽창 계수 차이에 의한 스트레스(stress)가 야기되어 박막내에 미세 크랙을 야기시키는 것으로 사료된다.[3] 따라서 박막의 최적 열처리 조건은 600[°C]임을 알 수 있었다.

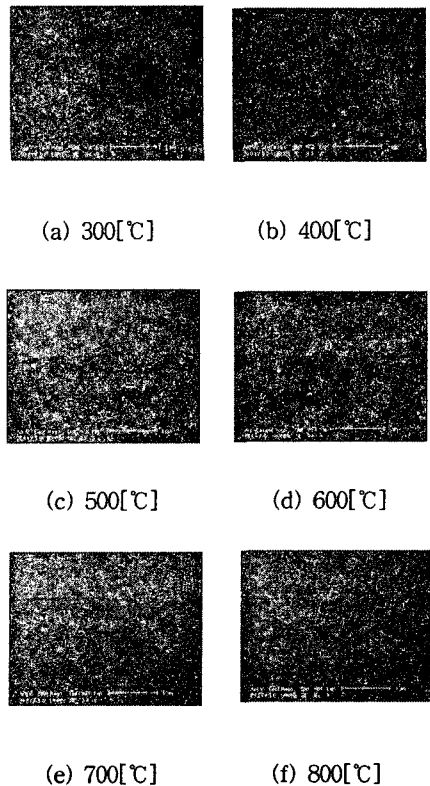


그림 1. 열처리 온도에 따른 SCT 박막의 전자 현미경 사진
Fig. 1. SEM of SCT thin films with annealing temperature

그림 2는 SCT 박막을 열처리온도에 따라 관찰한 XRD 피크이다. 열처리온도 600[°C]까지는 커다란 변화 없이 열처리온도가 증가할수록 박막의

결정성이 약간씩 향상됨을 확인할 수 있었지만, 700[°C]이상에서는 갑자기 (110) (211) 배향이 없어지고 (200) 배향도 아주 약해짐을 알 수 있었다. 이것은 SrTiO₃ 박막과 Si의 열팽창계수의 차이로 인해 고온에서 열처리시 스트레스가 야기되어 결정성이 분산되기 때문인 것으로 생각된다.[4] 따라서 열처리온도를 600[°C]로 하였을 때 가장 안정하게 성장됨을 확인할 수 있었다.

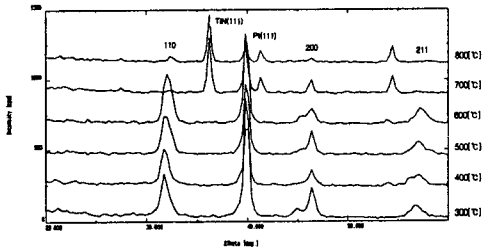


그림 2. 열처리온도에 따른 SCT 박막의 XRD
Fig. 2. X-ray diffraction of SCT thin film with annealing temperature

3.2 유전 특성

그림 3은 SCT 박막을 실온에서 증착한 후, 300~800[°C]에서 각각 열처리하여 실온에서 측정된 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 유전상수는 600[°C]에서 최대값(약 146)을 가지며 700[°C], 800[°C]에서 약간 큰 폭으로 떨어짐을 알 수 있었다. 이것은 박막내에 존재하던 비정질구조가 열처리에 의해서 결정화되고 결정립의 크기도 증가되기 때문이다.[5]

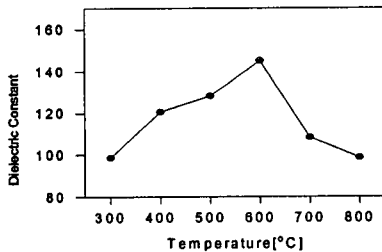


그림 3. 열처리온도에 따른 유전상수
Fig. 3. Dielectric constant with annealing temperature

그림 4는 600[°C]에서 열처리한 SCT 박막의 유전상수 및 유전손실의 온도특성을 측정하여 나타

내었다. 시편의 유전손실에 대한 온도특성으로 부터 -80[°C]이하 그리고 +90[°C]이상에서 유전손실이 약간 증가하고 있음을 알 수 있다. 유전손실을 나타내는 원인은 여러 가지가 있으나 다결정 구조를 갖는 세라믹 박막에 있어서는 내부변형력과 같은 결정의 불안정성, 불순물, 격자결함 및 석출물 등을 들 수 있다. 따라서 본 연구에 사용된 시편에 있어서도 저온부의 유전손실이 증가하는 원인으로서는 상전이에 따르는 결정구조의 불안정성이나 조성의 불균일성에 기인한 불순물등에 의한 것으로 생각된다. 또한 온도 변화에 따른 정전용량의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)는 측정된 정전용량을 이용하여 식 (1)로부터 계산하였다.

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

여기서, TCC: 정전용량의 온도계수[%]
C₂₀: 20[°C]에서의 정전용량[F]
C_t: t[°C]에서의 정전용량[F]

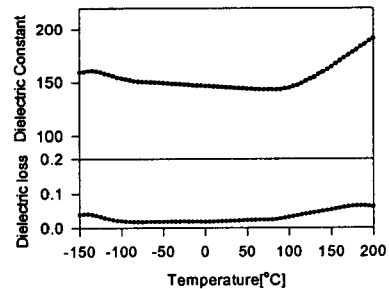


그림 4. SCT 박막의 유전상수와 유전손실의 온도의존성
Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of SCT thin film

그림 5는 600[°C]에서 열처리한 SCT 박막의 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서 ±4[%]이하의 대단히 양호한 값을 나타내고 있는데 이것은 약 -160[°C]이상에서 상유전상(paraelectric phase)을 갖는 순수한 SrTiO₃는 그 이상 온도에서의 유전상수는 Curie-Weiss법칙에 의하여 온

도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 음의 온도계수(negative temperature coefficient)를 가지며, 입계는 온도에 따라 유전상수가 증가하는 양의 온도계수(positive temperature coefficient)를 갖기 때문에 이 두 성질의 보상효과에 의해서 온도특성이 안정해지는 것으로 생각된다.

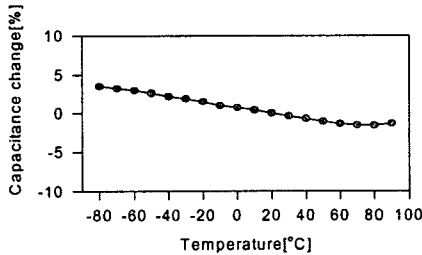


그림 5. 온도에 따른 정전용량의 변화
Fig. 5. Capacitance variation with temperature

그림 6는 600[°C]에서 열처리한 SCT 박막의 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 상온에서 측정된 값들을 나타낸 것이다. 주파수가 0.1[kHz]로부터 증가함에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가 200[kHz] 이상일 때 급격히 감소한다. 또한, 0.1~200[kHz] 범위의 주파수에서는 유전손실값이 0.02이하로 아주 양호한 값을 얻을 수 있었으나 200[kHz] 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 매우 커지는 경향을 나타내었다. 유전체 세라믹 박막에서 주파수 특성의 주원인은 서로 다른 유전층에서의 유전완화(dielectric relaxation)에 의한 것으로 설명할 수 있으며, 반도체와 산화층으로 구성된 세라믹 박막에서 완화주파수는 식 (2)과 같이 반도체부의 비저항(ρ)과 저주파(kHz)에서의 유전상수(ϵ)의 함수로 나타낼 수 있다. 즉 반도체부의 비저항이 증가하면 완화주파수는 감소하게 된다.

$$f_m = 1.8 \times \frac{10^{12}}{\epsilon \rho} \text{ [Hz]} \quad (2)$$

4. 결 론

열처리온도가 증가함에 따라 SCT 박막의 입자 성장은 증가하였으며, XRD 분석으로부터 열처리 온도 600[°C]에서 가장 안정한 구조로 성장됨을 알 수 있었다. 또한 유전상수는 열처리온도 600[°C]에

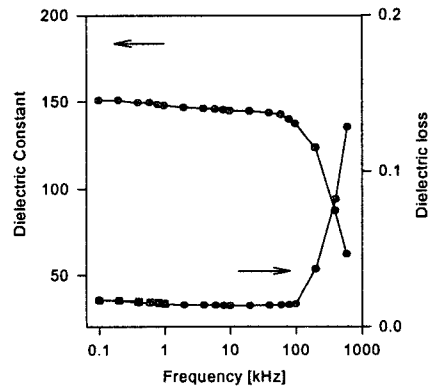


그림 6. 주파수에 따른 SCT 박막의 유전상수 및 유전손실
Fig. 6. Dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films with frequency

서 가장 크게(약 146) 나타내었고, 정전용량의 온도계수는 $-80 \sim +90$ [°C]의 온도 범위에서 ± 4 [%]이하, 유전손실 0.02 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다. 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200[kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Mustafa A. Mohammed, D. Vernon Morgan, "Tantalum Oxide Films for Monolithic capacitor Application", Thin Solid Films, Vol.176, pp.45~53, 1989.
- [2] S. B. Desu, "Stresses in Ferroelectric Thin Films", MRS Symposium Proceeding, Vol.200, pp.199. 1990.
- [3] K. Fujimoto, Y. Kobaashi, and K. Kubata, "Growth of BaTiO₃-SrTiO₃ Thin films by RF Magnetron Sputtering", Thin Solid Films, Vol.169, pp.249~256, 1989.
- [4] E.N.Bunting, G.R.Shelton and A.S.Creamer, "Properties of Barium-Strontium Titanate Dielectric," J. Am. Cerm. Soc., Vol.30(4), pp.114~25, 1947
- [5] H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO₃ at Low Temperatures", J. Phys. Chem. Solids, Vol.11, p.274, 1959.