

RF 스퍼터링법에 의한 SCT 박막의 전압-전류 특성

V-I Characteristics of SCT Thin Film by RF Sputtering Method

김진사*, 조춘남*, 신철기*, 최운식**, 김충혁*, 이준웅***

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

Abstract

The (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃(SCT) thin films are deposited on Pt-coated electrode (Pt/TiN/SiO₂/Si) using RF sputtering method at various deposition temperature. The crystallinity of SCT thin films were increased with increase of deposition temperature in the temperature range of 200~500[°C]. Also, the composition of SCT thin films were closed to stoichiometry(1.080~1.111 in A/B ratio). V-I characteristics of SCT thin films show the increasing leakage current with the increases of deposition temperature. The conduction mechanism of the SCT thin films observed in the temperature range of 25~100[°C] can be divided into four regions with different mechanism by the increasing current. The region I below 0.8[MV/cm] shows the ohmic conduction. The region II between 0.9~2[MV/cm] is in proportion to $J \propto E^{1.5}$, the region III between 2~4[MV/cm] can be explained by the Child's law, and the region IV above 4[MV/cm] is dominated by the tunneling effect.

Key Words(중요용어) : SCT Thin Film(SCT 박막), Deposition Temperature(증착온도), Leakage Current(누설전류)

1. 서 론

최근 반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로 소자의 소형화가 빠르게 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 박막 기술은 전기전자재료 뿐만 아니라 새로운 비정질재료, 유전재료, 센서재료, 복합재료 등의 기계, 항공, 광학 및 통신 등 광범위한 분야의 응용이 모색되고 있다. 이 중에서도 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 고

집적화가 이루어지고 있으며 반도체 기술을 대표하는 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 소자에 있어서도 미세화에 의한 고집적화가 촉진되고 있다. 또한 DRAM을 구성하는 캐패시터의 충전용량을 증가시키기 위해서는 유전박막의 두께 감소, 캐패시터 면적의 증가 및 고유전율 재료의 도입이 이루어져야 한다.³⁾ 이러한 고유전율 절연막으로 사용될 수 있는 고유전체 재료로는 TiO₂, Ta₂O₅, BaTiO₃, SrTiO₃, BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃), PbTiO₃ 등이 있다. 이 중에서도 SrTiO₃는 상온에서 입방정 페로브스카이트 구조로써 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 유전박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다.^{4,5)}

따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 안정성과 재현성이 뛰어나 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF 스퍼터링법을 이용하여 SrTiO₃계 박막의 Sr의 일부를 정전용량의 온도특성면에서 우수한

* : 광운대학교 공대 전기공학과

(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-912-5144

E-mail: Jinsa@emlab2.kwangwoon.ac.kr)

** : 대불대학교 전기전자공학부

*** : 한국전기전자재료학회장

2000년 6월 26일 접수, 2000년 8월 22일 심사완료

Ca로 치환시켜 Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 웨이퍼 위에 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})/TiO₃ (SCT) 박막을 기판온도에 따라 증착한 후, 미세구조 및 전압-전류 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 박막 제조

본 연구에서는 구조적, 전기적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO₃계 세라믹스인 SCT를 RF 스퍼터링법을 이용하여 박막을 제조하였다. 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.

2.2 측정

2.2.1 구조적인 특성

증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립의 크기와 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하였다. 또한 증착온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 CuK-ALPHA1를 타겟으로 한 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였다. 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며, 대략 1500[Å] 이었다.

표 1. (Sr_{0.85}Ca_{0.15})/TiO₃ 박막의 RF 스퍼터링 조건
Table 1. RF Sputtering conditions of (Sr_{0.85}Ca_{0.15})/TiO₃ thin films

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

2.2.2 전압-전류 특성

SCT 박막의 전압-전류 특성 측정은 Source Measure Unit(Keithley 236)을 사용하여 10⁻¹²~

10⁻⁵[A]의 전류 범위에서 전압을 일정속도로 증가하면서 증착온도에 따라 측정하였고, 또한 측정온도의존성을 알아보기 위하여 온도범위 25~100[°C] 사이에서 전압-전류 특성을 측정하였다. 측정장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

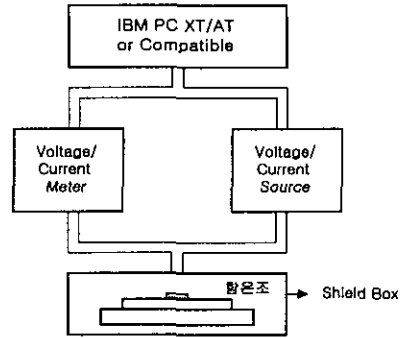


그림 1. 전압-전류 측정시스템의 개략도

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

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구조적인 특성

그림 2는 기판온도(200~500[°C])에 따른 SCT 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 시편이 매우 미세하고 치밀한 결정립(grain)을 이루고 있다. 기판온도가 증가되면서 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알 수 있었으며, 기판온도 400[°C]이상에서 결정립이 크게 성장되고 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었다. 이것으로부터 기판온도 400[°C]가 SCT 시편의 결정립 성장이 활성화되는 온도임을 알 수 있다.⁶⁾ 그림 2(e)은 (c)의 기판온도 400[°C]에서 증착된 시편의 단면을 보여주고 있으며, 이것은 ellipsometer로 측정된 SCT 박막의 두께와 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

그림 3에 기판온도를 변화시키면서 제조한 박막의 XRD 형태를 나타내었다. 기판온도에 따라 XRD 피크의 커다란 변화는 관찰할 수 없었으며 XRD 피크의 상대적 세기를 볼 때 박막의 결정성은 기판온도가 증가함에 따라 배향성이 같은 방향으로 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한 기판온도 400[°C] 이상에서 (110) 피크가 300[°C]에 비해서 크게 성장되고, (200) 피크는 증착온도가 증가함에 따라 단일상으로 성장함을 알 수 있었다. 이런 원인은 증착온도가 증가될수록 증착되는 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 활성화 에너지가 증가되어 결정화가 증가하는 원인 때문이다. 이러한 경향은 Z.Surowiak 등의 같은 증착조건하에서 SrTiO₃계 박막은 일정한 배향성

을 갖는다는 결과와 같음을 알 수 있다.⁷⁾

RF sputtering법으로 증착한 SCT 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석을 행하였으며, 분석 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2에서 알 수 있듯이 모든 시편은 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 화학량론적인 비로부터 벗어남을 보이고 있다. 이러한 Ti의 결핍조성은 스퍼터링에 의해 증착이 진행되는 동안에 증착온도가 증가함에 따라 Ti의 낮은 접착계수(sticking coefficient)와 선택적인 재스퍼터링(resputtering) 효과에 의해서 발생된 것으로 사료된다. 그러나 대체로 전 조성에 걸쳐 A/B의 비가 1.080~1.111로써 거의 화학량론적임을 나타내었다.

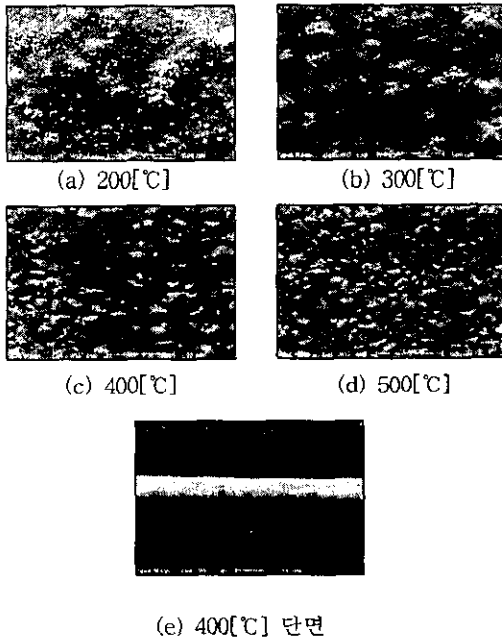


그림 2. 기판온도에 따른 SCT 박막의 전자현미경 사진
Fig. 2. SEM of SCT thin films with substrate temperature

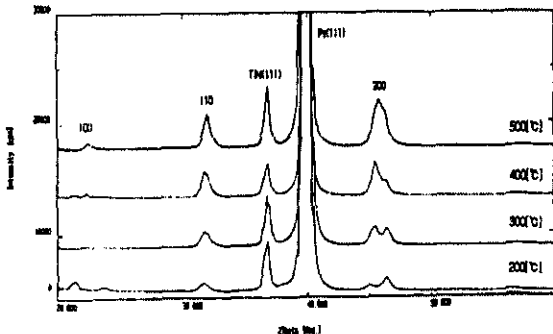


그림 3. 기판온도에 따른 SCT 박막의 XRD
Fig. 3. XRD pattern of SCT thin films with substrate temperature

표 2. 증착된 SCT 박막의 조성비
Table 2. The composition of SCT thin film

Deposition temperature	A-site		B-site (Ti)	A/B ratio (Sr + Ca)/Ti
	Sr	Ca		
200[°C]	12.621	1.613	13.030	1.092
300[°C]	12.356	1.653	12.600	1.111
400[°C]	12.092	1.620	12.561	1.091
500[°C]	11.628	1.607	12.246	1.080

3-2. 전압-전류 특성

다결정 유전체인 SCT 세라믹 박막의 입계에는 전위(dislocation)나 격자결함(lattice defects)이 많고, 불순물들의 편석도 일어나기가 쉽기 때문에 트랩(trap)이나 불순물 준위가 형성된다. 그러므로 입계에는 트랩이나 불순물 준위에 의한 에너지 장벽이 형성되고 이들이 전도기구에 많은 영향을 미치는 것으로 생각된다.

SCT 박막의 각 증착온도에 따른 전압-전류특성을 측정하여 그림 4에 나타내었고 누설전류는 전체적으로 작은 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다. 전계가 0.8[MV/cm] 이하에서는 전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하며, 그 이상의 전계에서의 전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르고 있음을 알 수 있었다. 또한 증착온도가 증가함에 따라 전류는 급격히 증가됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 증착온도가 낮을수록 산소 공공의 발생이 적고 전극과 증착된 박막사이에 상호 확산에 의한 전기적인 도너(electrical donor)의 원인이 되는 불순물의 유입이 적어지기 때문으로 생각된다. 반대로 증착온도가 높을수록 산소에 의한 공공의 유입이 많아지고 열적 스트레스에 의한 결함(defect)들이 더 발생하는 것으로 사료된다.^{8,9)} 따라서 박막의 누설 전류는 전체적으로 증착온도가 증가함에 따라 커지는 것으로 생각된다. 이와같이 상유전체에서 파괴가 순간적으로 일어나지 않고 전류가 서서히 증가하여 파괴에 이르는 것을 岡崎滿은 그림 5와 같이 설명하였다.¹⁰⁾ 그림에서와 같이 T_c 이상(상유전영역)에서의 절연파괴는 결정립 자체의 성질에 영향을 받는다. 즉 전계를 인가하면 강유전체와 같은 자발분극이 없기 때문에 인가된 전압은 그대로 결정립 내의 하전입자에 가해지고 그림 5에서와 같은 P₁이 발생한다. 이때 결정립 표면층에 P₂에 의한 공간전하층이 형성되고, P₂가 어

느 한계를 넘게되면 급격히 열화되어 파괴에 이르게 된다. 따라서 본 연구에 사용된 시편이 상유전재료임을 고려할때 그림 5에 나타난 파괴양상은 인가전압이 증가됨에 따라 결정립 표면에 형성된 공간전하에 의한 결정립 자체의 파괴이거나 입계층의 파괴에 그 원인이 있는 것으로 생각할 수 있으므로 그림 4의 전압-전류특성과 잘 일치한다.

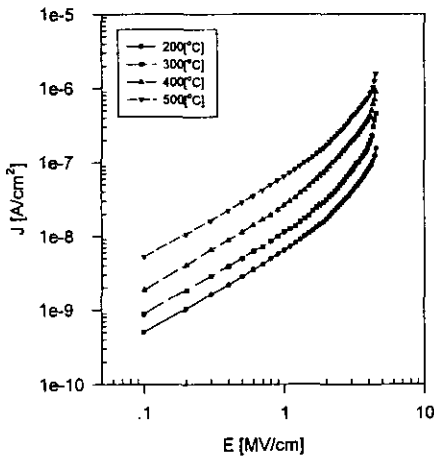


그림 4. 증착온도에 따른 SCT 박막의 전압-전류 특성
Fig. 4. V-I characteristics of SCT thin films with deposition temperature

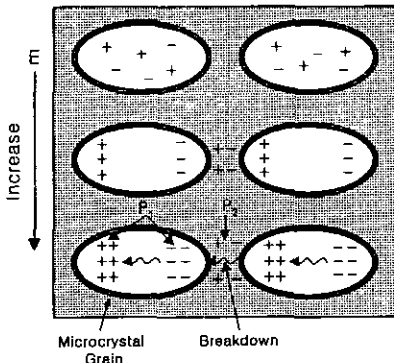


그림 5. 공간전하분극에 따른 절연파괴 모델
Fig. 5. Models of breakdown with space charge polarization

그림 6는 SCT 박막의 측정온도에 따른 전압-전류 특성을 나타내었다. 박막은 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.

따라서 본 연구에서 얻은 전압-전류특성은 그림 6과 같이 4 영역으로 나누어 생각할 수 있으며, 이들 각 영역의 전도기구에 대하여 고찰하면 다음과 같다.

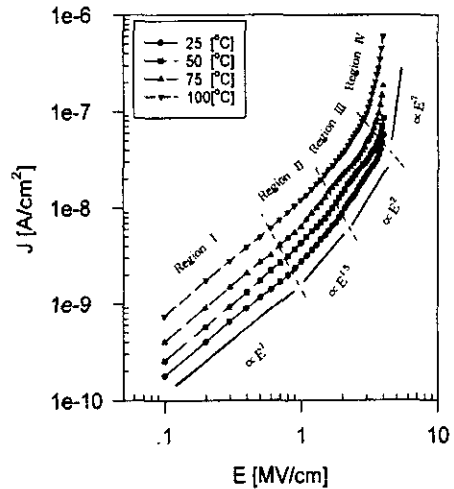


그림 6. 측정온도에 따른 SCT 박막의 전압-전류 특성
Fig. 6. V-I characteristics of SCT thin films with measurement temperature

(1) 제 I 영역

이 영역에서의 전류는 인가전계에 따라 거의 직선적으로 증가하며, 이온전도 이론식으로 부터 저전계 ($eEa \ll kT$)일때는 $J \propto E$ 이므로 이영역의 전류밀도는 전계에 비례하는 옴의 법칙으로 설명할 수 있다. 또한 측정온도의 증가에 따라 전류도 점차 증가하고 있는 것으로부터 전계보다는 온도에 크게 영향받고 있음을 알 수 있다. 이러한 특성으로부터 이 영역의 전도기구는 열에 민감한 이온에 의한 것으로 사료된다. 이온이 생기는 원인으로서는 시료 제작시 첨가되는 각종 불순물이나 부분치환에 의해서 생긴 Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ti^{4+} 이온들이 불순물로 존재하여 이 영역에서의 전도에 기여하는 것으로 생각된다.¹¹⁾ 이 영역에서 $\ln J - 1/T$ 를 Arrhenius plot의 그래프로 나타내면 그림 7과 같이 직선이 되므로 이온 호핑이론을 적용할 수 있다.

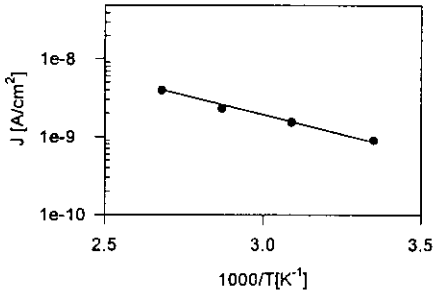


그림 7. 그림 6의 I 영역에서 $\ln J-1/T$ 특성
Fig. 7. $\ln J-1/T$ characteristics in the I region of Fig 6

(2) 제 II 영역

이 영역에서의 전압-전류 특성은 인가전계가 증가함에 따라 전류는 비직선적인 변화를 보이며 $J \propto E^{1.5}$ 에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 이와같은 비오姆특성을 나타내고 있는 것으로 부터 이 영역에서의 전도특성은 산화층(oxidation layer)의 불순물에 의한 전자나 이온들이 인가전계의 상승에 따라 활성화되면서 이들이 전도에 기여하고 있는 것으로 생각된다.¹²⁾

(3) 제 III 영역

이 영역에서의 전압-전류 특성은 인가전계가 증가함에 따라 전류가 제 II 영역보다 더 비직선적인 변화를 보이면서 증가함을 알 수 있다. 작은 전계의 변화에도 전류밀도가 급격히 증가하는 비오姆특성을 나타내고 있는 것으로 부터 이 영역에서의 전도특성은 입계층(grain boundary layer)의 불순물들에 의한 전자들이나 이온들이 인가전계의 상승에 따라 활성화되면서 이들이 전도에 크게 기여하고 있는 것으로 생각된다.¹³⁾

또한 전체 전류는 시료에서 주입전류와 시료내의 전류가 합해지는 경우로 식 (1)에서 나타낸 바와같이 E^2 에 비례하여 증가하는 전형적인 Child 법칙을 따름을 알 수 있다.

$$J = \frac{q}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} = \frac{q}{8} \epsilon \mu \frac{E^2}{d} \quad (1)$$

(4) 제 IV 영역

이 영역은 인가전계의 증가에 따라 전류가 급증하여 최종적으로 파괴에 이르고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 불순물이나 이온화된 이온들이 계면 부근에 존재하거나 입계층에 알갱이 포획되어 있다가

온도나 전계에 의하여 쉽게 활성화되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 이 영역에서의 전도특성은 온도의 영향보다는 전계에 의하여 터널전도에 이르러 곧 파괴에 이르는 것으로 사료된다.^{14,15)} 즉 이 영역에서 파괴에 이르는 현상은 인가전계의 증가에 따라 가전자대에 있던 전자들이 터널효과에 의해서 전도대로 천이(遷移)하게 되고 결국 전도대의 전자수를 급증시켜 파괴에 이르는 것으로 생각된다. 또한 터널효과에 의한 전류식 (2)로부터 $\ln(J/E^2)$ 와 $1/E$ 의 관계는 부(負)의 기울기를 갖는 직선으로 된다. 본 실험의 결과를 $\ln(J/E^2)$ 와 $1/E$ 에 대하여 나타내면 그림 8과 같다.

$$J = \frac{2.2e^3 V^2}{8 \pi h \Phi_{FN} d^2} \exp\left(\frac{-8 \pi d}{2.96 \text{ eV}}\right) (2m)^{1/2} \Phi_{FN}^{3/2}$$

$$= A E^2 \exp(-B/E) \quad (2)$$

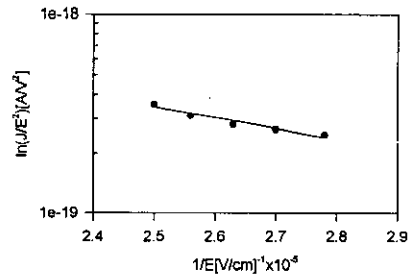


그림 8. 제 IV 영역에서 $\ln(J/E^2)$ 와 $1/E$ 의 관계
Fig. 8. The relation between the $\ln(J/E^2)$ and $1/E$ in the IV region

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT) 박막을 증착한 후, 미세구조 및 전압-전류 특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

1. 증착온도의 증가에 따라 입자성장이 뚜렷하게 증가함을 알 수 있었고, XRD 분석으로부터 피크의 상대적인 크기가 향상됨을 확인할 수 있었다.

2. 증착된 SCT 박막을 정량분석한 결과 A/B의 비가 1.080~1.111로써 거의 화학량론적임을 나타내었다

3. 전압-전류 특성

증착온도가 상승함에 따라 누설전류의 크기는 점차 증가함을 나타내었으며, 측정온도가 증가함에 따

라 누설전류값이 크게 증가함을 알 수 있었고, 전압-전류특성 곡선을 4 영역으로 분리한 각 영역에서의 전도기구는 다음과 같다.

제 I 영역에서의 전류는 $J \propto E$ 로 전류밀도는 전계에 비례하는 오옴의 법칙으로 설명할 수 있었고, 제 II 영역은 인가전계가 증가함에 따라 전류는 비직선적인 변화를 보이며 $J \propto E^{1.5}$ 에 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 또한 제 III 영역은 전류밀도가 E^2 에 비례하여 증가하는 전형적인 Child 법칙을 따름을 알 수 있었고, 제 IV 영역은 인가전계의 증가에 따라 전류가 급증하여 파괴에 이르고 있는 것으로부터 전도특성은 온도의 영향을 거의 받지않는 터널효과로 설명할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] S. NISHIGAKI, KANJI MURANO, and AKIO OHKOSHI, "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 in a High-Voltage Capacitor", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, No. 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, No. 3, pp.355~358, 1982.
- [3] S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka, and N. Shohata, "Preparation of epitaxial ABO₃ Perovskite-type Oxide Thin Films on a(100) MgAl₂O₄/Si Substrate", J. Appl. Phys., Vol. 66, No. 12, pp.5826~5832, 1989.
- [4] Mustafa A. Mohammed, D. Vernon Morgan, "Tantalum Oxide Films for Monolithic capacitor Application", Thin Solid Films, Vol. 176, pp.45~53, 1989.
- [5] Shigeaki Zaima, Takeshi Furuta, Yukio Yasuda "Preparation and Properties of Films by LPCVD for ULSI Application", J. Electrochem. Soc. Vol. 137, No. 4, pp.1297~1299, 1990.
- [6] Yoshio ABE, Midori KAWAMURA, and Katsutaka SASAKI, "Dielectric Properties of SrTiO₃ Capacitor Using TiN Bottom Electrode and Effects of SrTiO₃ Film Thickness", J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 5175~5178, 1997.
- [7] Z. Surowiak, A. M. Margolin, I.N. Zaharochenoko, and S.V.Biryukov, "The Influence of structure on the Piezoelectric properties of BaTiO₃ and (BaSr)/TiO₃ Thin Films with a Diffuse Phase Transition", Thin Solid Films, Vol. 176, pp.227~246, 1989.
- [8] A. Okada, "Electrical properties of Lead-Zirconate-Lead-Titanate Ferroelectric thin Films and Their Composition Analysis by Auger Electron Spectroscopy", J. Appl. Phys., Vol. 49, pp.4495~4499, 1978.
- [9] S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer, and K.Ei-Assal, "rf Planar Magnetron Sputtering and Characterization of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Films", J. Appl. Phys., Vol. 54, No. 11, pp.6601~6609, 1983.
- [10] 岡崎 清, "セラミック誘電體工學", 學獻社, pp.200~203, 1992.
- [11] 向江和郎, "セラミクス", 16, p.473, 1981.
- [12] L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The physics of metal oxide varistors", J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 3, p.1332~1336, 1975.
- [13] R. C. Neville and C. A. Mead, "Tunneling Currents in Zinc Oxide", J. Appl. Phys., Vol. 42, pp.5285~5290, 1970.
- [14] T. Shirakawa, A. Hayashi and J. Nakai, "Space charge limited current in vacuum-deposited ZnTe films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 9, pp.420~424, 1970.
- [15] J. C. Fisher and I. Glaever, "Tunneling through thin insulating layers", J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 2, pp.172, 1961.