

Fabrication and Electrical Properties of SCT thin Film with Substitutional Contents of Ca

金 鎮 士* · 李 準 雄**
(Jin-Sa Kim · Joon-Ung 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 by substitution of Ca at 15[mol%]. Also, the composition of SCT thin films were closed to stoichiometry(1.081~1.117 in A/B ratio). 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~+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]. The current-voltage characteristics of SCT15 thin films showed the increasing leakage current as the measuring temperature increases.

Key Words : Substitutional Contents, Dielectric Constant, Dielectric Relaxation, Leakage Current

1. 서 론

최근 반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로 소자의 소형화가 빠르게 진행되고 있으며, 이 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 탄소화의 요구에 부응할 뿐만 아니라 세라믹 벌크(bulk)에서는 가질 수 없는 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타낸다.[1,2] 반도체 산업은 1940년대 미국에서 시작하여 오늘날까지 눈부신 발전을 해오고 있다. 근래에는 반도체 기술의 향상으로 소자의 고집적화가 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 그리고 고유전율 재료의 도입이 이루어져야 한다. 이런 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 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 안정

된 조성의 박막을 제조하기가 비교적 용이하므로 차세대 유전 박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다. 따라서 본 연구에서는 SrTiO₃계 박막의 Sr의 일부를 정전용량의 온도 특성 면에서 우수한 Ca로 치환시켜 치환량에 따른 특성을 관찰하기 위하여 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) 박막을 제조하여 구조적 및 전기적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 박막 제조

본 연구에서는 구조적 및 전기적 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 조성된 타겟을 제조하였으며, 표 1은 본 실험에 사용된 박막의 종류를 나타내었다.

표 1 박막의 종류

Table 1 Kinds of thin films

Sr : Ca \ A : B	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

* 正 會 員 : 光云大 電氣工學科 · 工博
** 正 會 員 : 韓國電氣電子材料學會長 · 工博
接受日字 : 2000年 5月 24日
最終完了 : 2000年 8月 28日

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[A]의 두께로 증착하여 사용하였다.

2.2 측 정

증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립 크기와 표면상태를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 증착된 박막의 Ca의 변화량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 분석하였다. 증착된 시편의 유전상수(Dielectric Constant)는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -150~200[°C], 10[kHz], 1[V_{rms}] 에서 정전용량을 측정한 후 식 (1)에 의하여 계산하였다. 이 때 측정장치에 대한 개략도는 그림 1에 나타내었다. 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며 대략 1500[Å] 이었다. 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 1[V_{rms}], 0.1~1000[kHz]의 주파수 범위에서 정전용량 및 손실 계수를 측정하였다.

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

여기서, ϵ_r : 비유전율, ϵ_0 : 진공중의 유전율[F/m]

C: 정전용량[F], S: 전극의 면적[m²]

d: 박막의 두께[m]

증착된 박막의 전압-전류 특성은 Source Measure Unit(Keithley 236)을 이용하여 측정온도 변화에 따라 측정하였다.

표 2 SCT 박막의 스퍼터링 조건

Table 2 Sputtering conditions of SCT thin films

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	20 : 5[sccm]
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적인 특성

사진 1에 박막 표면의 미세구조를 나타내었으며 모든 시편의 결정립(grain)이 뚜렷하고 치밀하게 성장되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Ca의 치환량이 15[mol%]까지는 결정립의

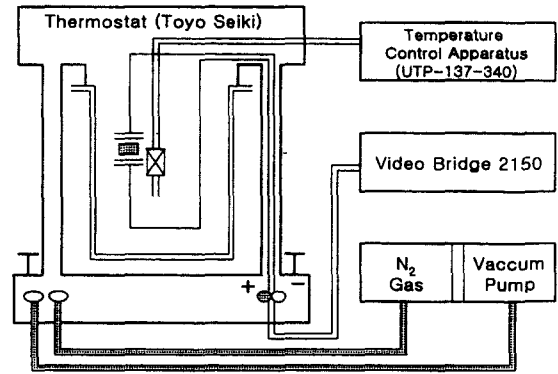
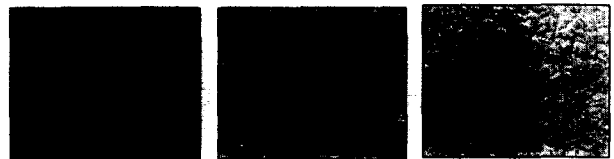


그림 1 유전상수의 측정장치

Fig. 1 Measurement apparatus of dielectric constant

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]



(a) SCT10 (b) SCT15 (c)SCT20

사진 1 SCT 박막의 전자 현미경 사진

Photo. 1 SEM photograph of SCT thin films

그림 2에 SCT 박막의 XRD 형태를 나타내었으며 각 시편마다 커다란 결정성 및 배향성의 변화는 관찰할 수 없었고, SCT15 박막이 가장 뚜렷하게 성장하였다. 이러한 박막의 결정성의 변화는 표 2에 나타낸 것과 같이 증착 조건이 일정한 경우로 단지 Ca의 치환량만이 다른 박막에 대한 것이다. 따라서 단결정 기판인 실리콘 웨이퍼 기판위에 증착된 박막의 경우 증착 조건의 변화가 없을 때 조성에 따라 고유한 구조를 보임을 알 수 있다. 이러한 경향은 Surowiak 등의 같은 증착 조건하에서 SrTiO₃계 박막은 일정한 배향성을 갖는다는 결과와 같음을 알 수 있다. 이것은 Surowiak 등이 실험한 것과 마찬가지로 같은 계열 물질에서는 고유 스트레스가 지배적으로 작용하여 다른 요인의 스트레스가 영향을 덜 미쳤기 때문으로 여겨진다.[4] 또한 모든 시편은 Ca 치환량에 관계없이 (111) 배향성을 나타내었다. 이러한 (111) 배향성의 원인은 증착된 SCT 박막의 하부전극으로 사용된 Pt(111)의 배향을 따르기 때문이라 생각된다.

RF sputtering법으로 제조한 SCT 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석을 행하였으며, 분석 결과를 표 3에 나타내었다. 표 3에서 알 수 있듯이 모든 시편은 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 화학량론적인 비로부터 벗어남을 보이고 있다. 이러한 Ti의 결핍 조성은 스퍼터링에 의해 증착이 진행되는 동안에 Ti의 낮은 접착계수(sticking coefficient)와 선택적인 재스퍼터링(resputtering) 효과에 의해서 발생된 것으로 사료된다. 그러

나 대체로 전 조성에 걸쳐 A/B의 비가 1.081~1.117로써 거의 화학량론적임을 나타내었다.

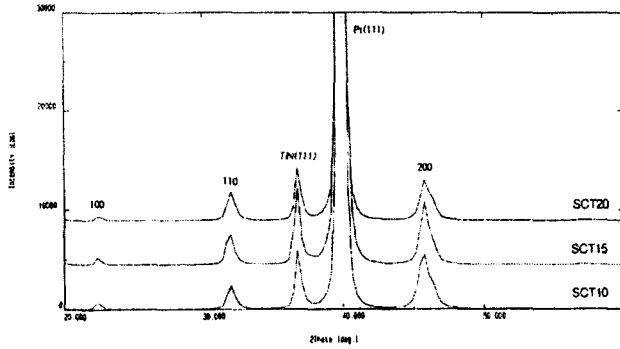


그림 2 Ca의 치환량에 따른 SCT 박막의 XRD
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of SCT thin films with substitutional contents of Ca

표 3 SCT 박막의 구성비

Table 3 The composition of SCT thin films

Composition	Atomic percent			A/B ratio (Sr+Ca)/Ti
	A-site		B-site (Ti)	
	Sr	Ca		
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

3.2 유전 특성

그림 3은 SCT 박막의 증착시 Ca의 치환량에 따른 유전상수 및 유전손실의 온도특성을 주파수 10[kHz], 1[V_{rms}]에서 측정하여 나타내었다. 모든 시편은 400[°C]에서 증착한 후 600[°C]에서 열처리한 것으로 Ca의 치환량이 증가함에 따라 Ca=15[mol%] 까지는 약간 증가를 나타내다가 그 이상 치환 되면 유전상수가 급격히 감소하는 것으로 보아 양호한 특성을 얻을 수 있는 Ca의 치환 한계는 15[mol%] 까지라고 생각된다. 이와같은 현상은 열처리시 시편의 입계에 존재하는 TiO₂상과 Ca와의 반응이 활발히 진행되어 결정화를 향상시킴으로써 유전상수가 커지게 되고, Ca의 치환량이 15[mol%]를 넘으면 (SrCa)TiO₃ 산화층의 확산이 급격히 진행되어 유전층의 두께가 증가하면서 유전상수가 감소하게 되는 것으로 생각된다. 또한 각 시편의 유전손실에 대한 온도특성으로부터 -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 +90[°C] 이상의 온도에서는 측정온도가 높아짐에 따라 유전상수와 유전손실값이 커짐을 알 수 있는데

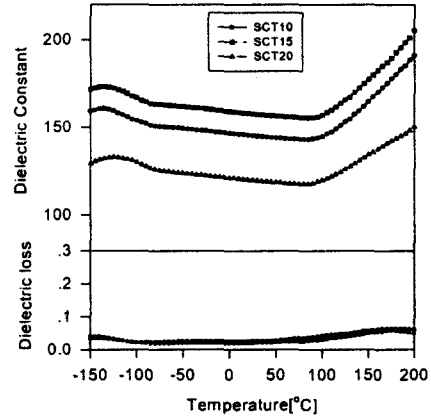


그림 3 Ca의 치환량에 따른 유전상수와 유전손실의 온도의존성
Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss with substitutional contents of Ca

이는 열처리시 형성되는 산화층이 온도가 높아짐에 따라 저항이 감소하게 되어 손실계수가 증가하므로 실효 유전층의 두께를 감소시키는 결과를 초래하여 유전상수가 증가하게 된다고 생각된다.[5,6]

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

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

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

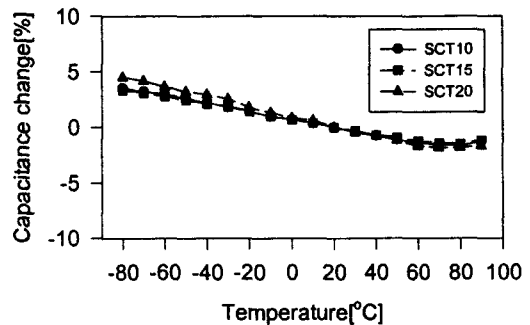


그림 4 온도에 따른 정전용량의 변화
Fig. 4 Capacitance variation with temperature

그림 4에 SCT 박막의 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는 $-80 \sim +90[^\circ\text{C}]$ 의 온도 범위에서 $\pm 5[\%]$ 이하로 대단히 양호한 값을 나타내고 있는데 이것은 약 $-160[^\circ\text{C}]$ 이상에서 상유전상(paraelectric phase)을 갖는 순수한 SrTiO_3 는 그 이상 온도에서의 유전상수는 Curie-Weiss법칙에 의하여 온도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 음의 온도계수(negative temperature coefficient)를 가지며,[7] 입계는 온도에 따라 유전상수가 증가하는 양의 온도계수(positive temperature coefficient)를 갖기 때문에 이 두성질의 보상효과에 의해서 온도특성이 안정해지는 것으로 생각된다.[8] 본 연구에서 Sr의 일부를 Ca로 치환시키므로써 안정된 온도특성을 얻을 수 있는 것은 치환시킨 CaCO_3 가 큐리온도 부근의 피크를 낮추는데 기인한 것으로 생각된다.[9] 그림 3으로부터 유전율의 피크점이 상당히 완만하게 변화하고 있음을 볼 수 있는데 Gubkin등은 Curie 영역의 광범위한 분포는 조성의 불규칙, 부적자내의 양이온의 무질서한 분포 등에 의한다고 보고하였다.[13]

그림 5는 주파수 증가에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 상온에서 측정한 값들을 나타낸 것이다. 주파수가 $0.1[\text{kHz}]$ 로부터 증가됨에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가 $200[\text{kHz}]$ 이상일 때 급격히 감소한다. 또한 $0.1 \sim 200[\text{kHz}]$ 범위의 주파수에서는 유전손실 값이 0.02 이하로 조성의 변화에 따라 커다란 차이를 보이지 않으나 $200[\text{kHz}]$ 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 다음과 같이 반도체부의 비저항(ρ)과 저주파(kHz)에서의 유전상수(ϵ)의 함수로 나타낼 수 있다. 즉 반도체부의 비저항이 증가하면 완화주파수는 감소하게 된다.[14]

$$f_m = 1.8 \times \frac{10^{12}}{\epsilon \rho} [\text{Hz}] \quad (3)$$

또한 본 연구에 사용된 유전체 박막이 완화제(relaxor) 즉 유전율의 피크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 $600[^\circ\text{C}]$ 에서 열처리한 SCT15 시편에 대하여 $1, 10, 100[\text{kHz}]$ 의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정한 값을 그림 6에 나타내었다. 이러한 완화 현상은 Johnson등이 제시한 바와 같이 $\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ 등의 A-site 공공들의 구조적인 결합이 Ti^{4+} 이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다.[10]

그림 7는 SCT15 박막의 각 측정온도에 따른 전압-전류특성을 측정하여 나타내었다. 누설전류는 전체적으로 아주 작은 양호한 값을 얻을 수 있었으며 측정온도가 상승함에 따라 누설전류가 거의 비례적으로 증가하였다. 전계가 $1 [\text{MV}/\text{cm}]$ 이하에서는 전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하며, 그 이상 전계에서의 누설전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르고 있음을 알 수 있었다.[11,12]

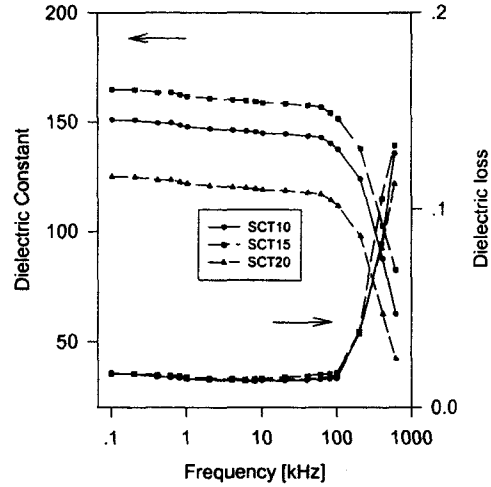


그림 5 주파수에 따른 SCT 박막의 유전상수 및 유전손실
Fig. 5 Dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films with frequency

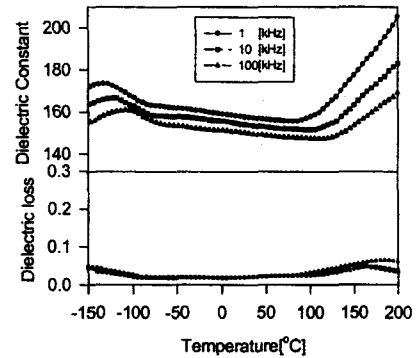


그림 6 온도의 함수로서 유전상수와 유전손실의 주파수 의존성
Fig. 6 Frequency dependence of dielectric constant dielectric loss as a function of temperature

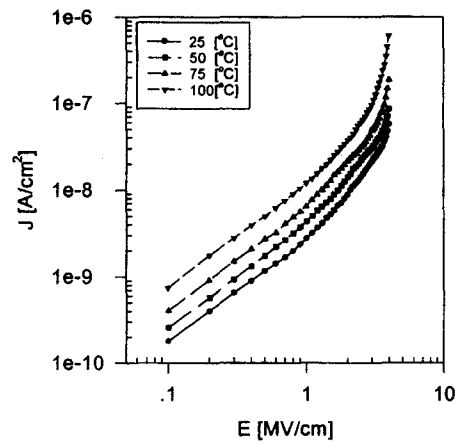


그림 7 측정온도에 따른 SCT15 박막의 전압-전류 특성
Fig. 7 V-I characteristics of SCT15 thin films with measurement temperature

4. 결 론

($Sr_{1-x}Ca_x$)TiO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.2) 박막을 RF 스퍼터링법으로 제작하여 구조 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 모두 (111) 배향성을 나타내었고, SCT15 박막이 가장 뚜렷하게 성장하였다.
- (3) 증착된 SCT 박막을 정량분석한 결과 A/B의 비가 1.081~1.117로써 거의 화학량론적임을 나타내었다.
- (4) Ca 치환량에 따른 유전상수는 15[mol%]에서 가장 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다.
- (5) 온도에 따른 정전용량의 변화율은 -80~+90[°C] 온도 범위에서 ±5[%] 이하, 유전손실 0.02 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.
- (6) 모든 SCT 박막에서 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200[kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.
- (7) 전압-전류 특성을 측정한 결과 측정온도가 상승함에 따라 누설전류도 증가하였으며, 전계가 1[MV/cm] 이하에서는 전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하다가 그 이상에서는 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 ($Sr_{0.5}Pb_{0.25}Ca_{0.25}$)TiO₃ - Bi₂O₃3TiO₂ 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 BaTiO₃ 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 BaTiO₃ and (BaSr)TiO₃ Thin Films with a Diffuse Phase Transition", Thin Solid Films, Vol.176, pp.227~246, 1989.

[5] ニューケラスシリーズ 編集委員會 編, "半導體 セラミクスとその應用", ニューケラス ⑦, 學獻社, pp.222~227, 1990.

[6] J. M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Gordon and Breach Science Publishers, pp.202~209, 1985.

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

[8] R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the properties of SrTiO₃ Boundary Layer

Capacitor", Advances in Ceramics, Vol.1, pp.272~281, 1981.

[9] 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.

[10] 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.

[11] 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.

[12] Tae Song Kim, Chong Hee Kim, and Myung Hwan Oh, "Electrical properties of radio frequency magnetron-sputtered (BaSr)TiO₃ thin films on indium tin oxide-coated glass substrate" J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 12(2), pp. 529~532. 1994.

[13] A. N. Gubkin, A. J. Kashtanova, G. I. Skanavi, "Dielectric Properties of Strontium Bismuth Titanates at Low Temperature", Fiz. Tverd. Teia., Vol.34, pp.1110~1116, 1961.

[14] Shigeru waku et al., "Classification and Dielectrics of the Boundary Layer Ceramic Dielectrics", Rev. Elect. Commun. Lab., Vol.19, pp.665~679, 1971.

저 자 소 개



김진사 (金鎮士)

1967년 6월 22일생. 1993년 원광대 전기공학과 졸업. 1995년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공학)
E-mail : jinsa@emlab2.kwangwoon.ac.kr



이준웅 (李準雄)

1940년 10월 24일생. 1964년 한양대 공대 전기공학과 졸업. 1970년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1979년 프랑스 국립 Montpellier 대학원 졸업(공학). 현재 한국 전기전자재료학회 회장
E-mail : joonung@daisy.kwangwoon.ac.kr