

Fabrication and Properties of SCT Thin Film by RF Sputtering Method

金鎮士* · 金忠燮**

(Jin-Sa Kim · Chung-Hyeok Kim)

Abstract - The $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT) thin films were deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiN/SiO₂/Si) using RF sputtering method according to the deposition condition. The optimum conditions of RF power and Ar/O₂ ratio were 140[W] and 80/20, respectively. Deposition rate of SCT thin films was about 18.75[A/min] at the optimum condition. The composition of SCT thin films deposited on Si substrate is close to stoichiometry (1.102 in A/B ratio). The capacitance characteristics had a stable value within $\pm 4\%$. The drastic decrease of dielectric constant and increase of dielectric loss in SCT thin films were observed above 200[kHz]. SCT thin films used in this study showed the phenomena of dielectric relaxation with the increase of frequency.

Key Words : Thin Film, Deposition Condition, Dielectric Constant, Dielectric Loss

1. 서 론

오늘날 반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자 소자의 소형화 및 집적화가 빠르게 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 박막 기술은 전기전자재료 뿐만 아니라 새로운 비정질재료, 유전재료, 센서재료, 복합재료 등의 기계, 항공 및 통신 등 광범위한 분야의 응용이 모색되고 있다.[1,2] 근래에는 반도체 기술의 향상으로 소자의 고집적화가 이루어지고 있으며, 반도체 기술을 대표하는 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 소자에 있어서도 미세화에 의한 고집적화가 촉진되고 있다. 이러한 DRAM을 구성하는 캐패시터의 충전용량을 증가시키기 위해서는 유전박막의 두께 감소, 면적의 증가 그리고 고유전을 재료의 도입이 이루어져야 한다.[3] 기존에는 SiO₂ 박막($\epsilon_r=3.8$), Si₃N₄ 박막($\epsilon_r=7$)을 사용하거나 트렌치(trench) 또는 스택(stack)형 등의 셀 구조로 형성하였으나 이러한 새로운 구조를 갖는 셀은 실제 양산에 있어서는 재현성, 신뢰성 및 제조단가 등의 문제에 직면하게 된다. 또한 충전 용량을 늘리는 다른 방법으로는 고유전율의 유전체 박막을 사용하는 것으로 이를 사용함으로써 셀(cell)구조 및 공정을 간소화할 수 있기 때문에 최근에 이 분야에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이런 고유전율 박막으로 사용될 수 있는 유전체 재료로는 PbTiO₃, BaTiO₃, SrTiO₃, BST (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) 등이 있다. 이 중에서도 SrTiO₃는 상온에서 입방정 페로브스카이트 구조로 매우 높은 유전

율($\epsilon_r=320$)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.[4]

따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 안정성과 재현성이 뛰어나 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF 스퍼터링법을 이용하여 Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 웨이퍼 위에 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT) 박막을 기판온도 400[°C]에서 Ar/O₂ 비와 RF power에 따라 최적의 증착조건을 확립하고, 최적의 증착조건으로 제조한 SCT 박막의 구조 및 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT) 박막 제조

본 연구에서는 구조적 및 전기적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO₃계 세라믹의 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$)으로 조성된 박막을 측정된 결과 가장 우수한 특성을 나타내는 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT)를 RF 스퍼터링법을 이용하여 증착온도 400[°C]에서 박막을 제조하였다.[5] 박막 제조시 Ar/O₂비와 RF power 등의 조건을 변화시켜 최적 증착조건을 조사하였고, 증착된 박막은 전기로에서 600[°C]로 30분 동안 열처리하였다. 실험에 사용된 기판은 비저항값이 1.5~3[Ωcm]인 P-type Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 1에 증착시 SCT 박막의 스퍼터링 조건을 나타내었다. 상부전극은 스퍼터링법을 이용하여 직경 1[mm]로 백금(Pt)을 2000[A]의 두께로 증착하여 사용하였다.

* 正會員 : 光云大 電氣工學科 · 工博

** 正會員 : 光云大 電氣工學科 · 教授 · 工博

接受日字 : 2003年 5月 12日

最終完了 : 2003年 8月 28日

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	100 ~ 160 [W]
Ar / O ₂	50/50 ~ 90/10
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]
Deposition temperature	400[°C]

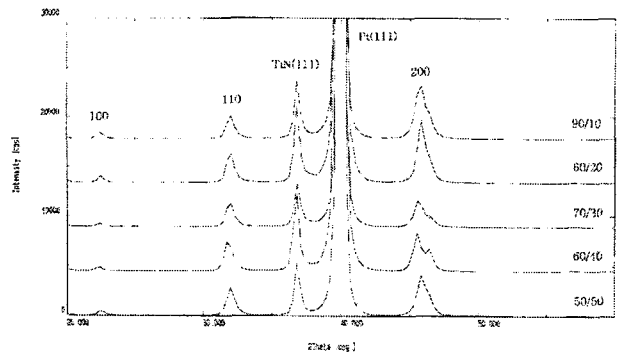


그림 1 Ar/O₂비에 따른 SCT 박막의 XRD
Fig. 1 X-ray diffraction of SCT thin films with Ar/O₂ ratio

2.2 측정

증착된 SCT 박막에 대한 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하였고, 증착 조건에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였다. 또한 증착된 박막의 정확한 정량분석을 하기 위하여 EPMA(Electron Probe MicroAnalysis)를 이용하였고, 시편의 두께는 ellipso meter (GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였다. 박막의 유전상수는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -80~90[°C]에서 구하였다. 또한 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 주파수 범위 100[Hz]~1000[kHz]에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 RF power 140[W], 증착온도 400[°C]에서 증착된 SCT 박막의 Ar/O₂비에 따라 관찰한 XRD 피크이다. 모든 SCT 박막에서 (100), (110), (111), (200) 피크를 관찰할 수 있었으며, Ar/O₂비가 50/50에서 90/10으로 변함에 따라 (200) 피크의 회절강도가 증가함을 알 수 있었다. 일반적으로 스퍼터링되어 원자들의 결합을 통하여 결정상이 형성되는 RF 스퍼터링법을 이용하여 세라믹 박막을 형성하는 경우에는 산화물을 형성하게 되므로 산소비의 영향을 많이 받는다. 따라서 Ar/O₂비에서 산소가 감소함에 따라 SCT 상으로 재결정화 과정이 진행되어 나타난 현상으로 생각된다. 특히 Ar/O₂비가 80/20에서 피크의 상대적인 세기가 전체적으로 가장 뚜렷하게 증가됨을 나타내었다.

그림 2는 Ar/O₂비가 80/20, 증착온도 400[°C]에서 증착된 SCT 박막의 RF power 변화에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 각각의 SCT 박막은 매우 미세하고 치밀한 결정립을 이루고 있으며, RF power가 증가함에 따라 결정립의 크기가 점차 뚜렷하게 성장됨을 알 수 있었다. 그러나 160[W]에서는 타겟으로부터 스퍼터링되는 분자의 수가 증가하여 박막 표면의 형상이 불균일해짐을 나타내었다. 그림 2(e)는 140[W]에서 증착된 박막의 단면이며, 그림 2(f)는 RF power 140[W], 기판온도 400[°C]에서 증착된 SCT 박막을 600[°C]로 열처리한 박막의 미세구조이다. 그림으로부터 600[°C]의 열처리에 의하여 박막의 결정립이 더욱 뚜렷하게 증가됨을 확인할 수 있었다.

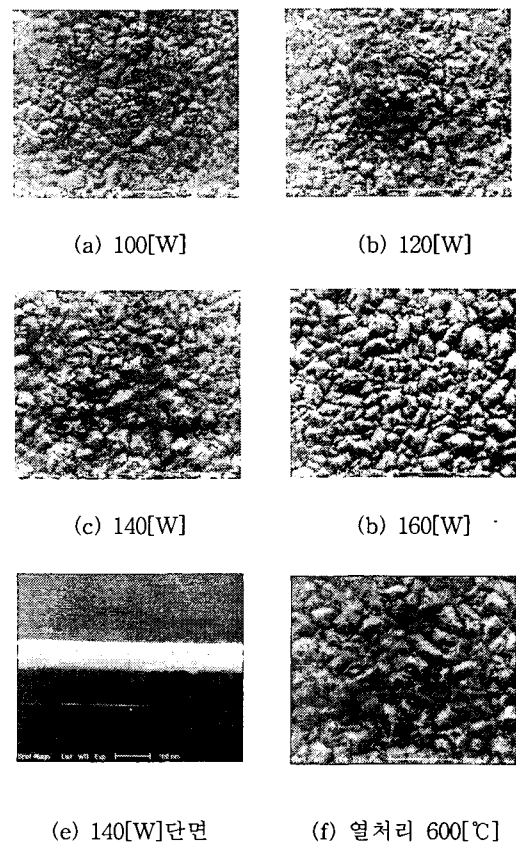


그림 2 RF power에 따른 SCT 박막의 전자 현미경사진
Fig. 2 SEM of SCT thin films with RF power

그림 3에서는 RF power 140[W]에서 증착된 SCT 박막의 Ar/O₂비에 따른 두께 변화를 나타내었다. Ar 가스의 분압비가 증가함에 따라 SCT 박막의 두께는 증가되었으며, 이것은 스퍼터링 가스인 Ar의 양이 증가함에 따라 스퍼터링되는 분자의 수가 증가되기 때문이라 생각되며,[6] Ar/O₂비가 80/20에서 증착된 박막의 두께는 약 1500[Å] 이었다.

그림 4에서는 Ar/O₂비가 80/20에서 증착된 SCT 박막의 RF power에 따른 증착률의 변화를 나타내었다. RF power가 증가함에 따라 증착률은 증가됨을 알 수 있었으며,[7] RF power가 140[W]에서 가장 큰 증가폭을 나타내었다.

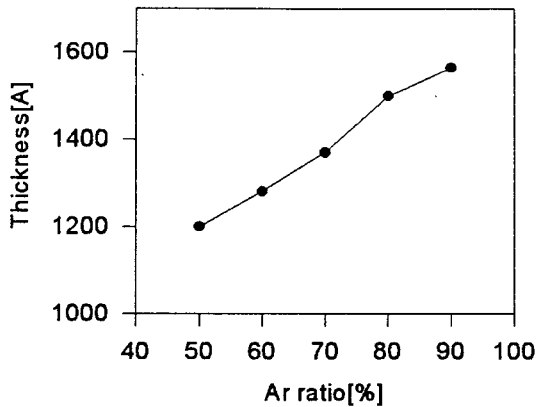


그림 3 Ar/O₂비에 따른 SCT 박막의 두께
Fig. 3 Thickness of SCT thin films with Ar/O₂ ratio

이것은 SCT 박막에 있어 140[W]가 가장 안정된 PF power라 사료된다. 이 때 SCT 박막의 증착률은 8.75[A/min]를 나타내었고, 80분 동안 증착된 SCT 박막의 두께는 약 1500[Å]이었다.

RF power 140[W], Ar/O₂비가 80/20, 증착온도 400[°C]에서 제조한 SCT 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하여 표 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 시편에서 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 A/B의 비가 1.102로 약간 벗어남을 보이고 있다. 이러한 Ti의 결핍은 스퍼터링에 의해 증착이 진행되는 동안에 Ti의 낮은 접착계수(sticking coefficient)와 선택적인 재스퍼터링(resputtering) 효과에 의해서 발생된 것으로 사료된다.[8,9]

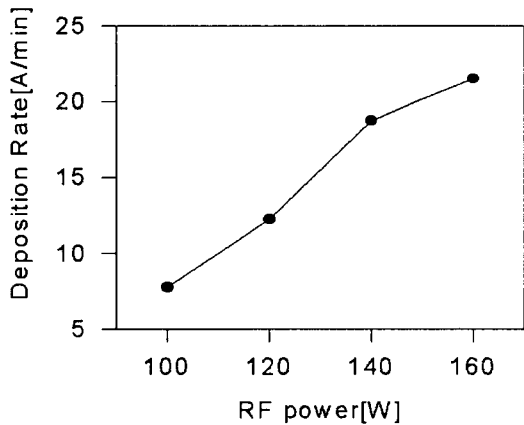


그림 4 RF power에 따른 SCT 박막의 증착률
Fig. 4 Deposition rate of SCT thin films with RF power

그림 5에서는 RF power 140[W], Ar/O₂비가 80/20, 기판 온도 400[°C]에서 증착한 SCT 박막을 600[°C]에서 열처리하여 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타내었다. 온도 변화에 따른 정전용량의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)는 측정된 정전용량을 이용하여 식 (1)로부터 계산하였다. 그림에서 알 수 있듯이 시편의 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]

표 2 SCT 박막의 구성비

Table 2 The composition of SCT thin film

A-site		B-site	A/B ratio (Sr+Ca)/Ti
Sr	Ca	Ti	
11.442	1.430	11.674	1.102

의 온도 범위에서 ±4[%]이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타내었다. 또한 90[°C] 이상에서 TCC가 약간 증가를 나타내는데 이는 열처리시 형성되는 산화층이 온도가 높아짐에 따라 실효유전층이 감소되어 나타나는 것으로 사료된다. 이것은 약 -160[°C]이상에서 상유전상(paraelectric phase)을 갖는 순수한 SrTiO₃는 그 이상 온도에서의 유전상수가 Curie-Weiss법칙에 의하여 온도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 음의 온도계수(negative temperature coefficient)를 갖고, 입계는 온도에 따라 유전상수가 증가하는 양의 온도계수(positive temperature coefficient)를 갖기 때문에 이 두성질의 보상효과에 의해서 온도특성이 안정해지는 것으로 생각된다.[10,11] 또한 실험에서 Sr의 일부를 Ca로 치환시킴으로써 안정된 온도특성을 얻을 수 있는 것은 치환된 CaCO₃가 큐리온도 부근의 피이크를 낮추는데 기인한 것으로 생각된다.[12,13]

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

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

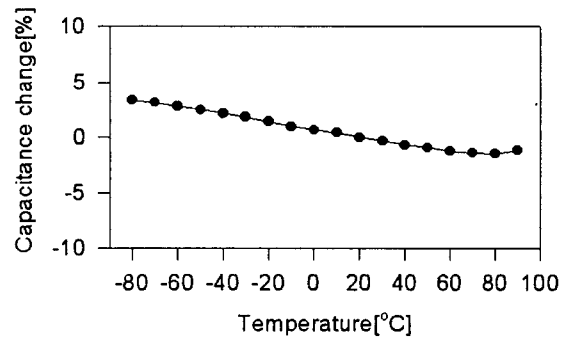


그림 5 온도에 따른 정전용량의 변화
Fig. 5 Capacitance variation with temperature

그림 6은 RF power 140[W], Ar/O₂비가 80/20, 증착온도 400[°C]에서 증착한 SCT 박막을 600[°C]에서 열처리한 박막의 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실의 측정값을 나타낸 것이다. 주파수가 0.1[kHz]로부터 증가됨에 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, 반도체(결정립)와 산화층(결정립층)으로 구성된 세라믹 박막에서 완화주파수는 식 (2)과 같이 반도체부의 비저항(ρ)과 유전상수(ϵ)의 함수로 나타낼 수 있다. 즉 반도체부의 비저항이 증가하면 완화주파수는 감소하게 된다.[14,15]

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

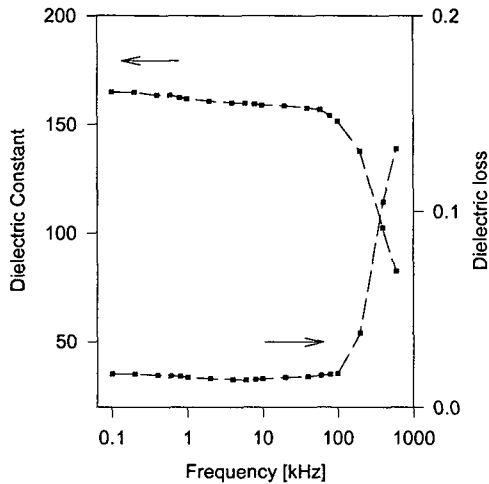


그림 6 주파수에 따른 SCT 박막의 유전상수 및 유전손실
Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films with frequency

그림 7은 RF power 140[W], Ar/O₂비가 80/20, 증착온도 400[°C]에서 증착한 SCT 박막을 600[°C]에서 열처리한 후, 각각 주파수 1, 10, 100[kHz]에서 유전율의 온도특성을 측정하여 나타난 것이다. 본 연구에서 사용된 유전체 박막이 완화제(relaxer) 즉, 유전율의 피크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동됨을 확인할 수 있었으며, 이러한 완화 현상은 Johnson등이 제시한 바와 같이 Sr²⁺, Ca²⁺등의 A-site 공공들의 구조적인 결합이 Ti⁴⁺이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다.[16]

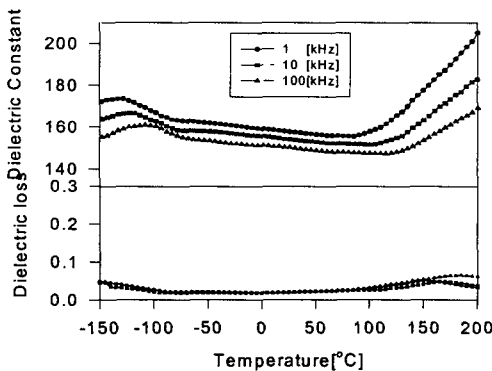


그림 7 온도의 변화에 따른 유전상수와 유전손실의 주파수 의존성
Fig. 7 Frequency dependence of dielectric constant and loss with temperature variation

4. 결 론

RF 스퍼터링법으로 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃(SCT) 박막을 RF power와 Ar/O₂비에 따라 증착온도 400[°C]제조하여 최적 증착조건을 확립하고, 이러한 최적 증착조건에서 제조한 SCT 박막의 구조 및 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) X-선 회절분석 결과 SCT 박막에서 (100), (110), (111), (200) 피크를 관찰할 수 있었으며, Ar의 분압비가 증가함에 따라 (200) 피크의 회절강도가 증가함을 알 수 있었다.
- (2) RF power가 증가함에 따라 증착률과 결정립의 크기가 증가하였으나, 160[W]에서는 박막 표면의 형상이 불균일해짐을 나타내었다.
- (3) SCT 박막의 최적 증착조건은 RF power 140[W], Ar/O₂비가 80/20임을 확인할 수 있었다. 이 경우 증착률은 18.75[A/min]이었으며, 80분 동안 증착한 박막의 두께는 약 1500[Å]이었다.
- (4) 증착된 박막의 정량분석결과 A/B의 구성비가 1.102으로 나타냄을 확인할 수 있었다.
- (5) 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서 ±4[%]이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다. 또한 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200[kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었으며, 주파수 증가에 따라 유전완화 현상을 나타냄을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 광운대학교의 교내학술연구비에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] Susumu Nishigaki, Kanji Murano, and Akio Ohkoshi, "Dielectric Properties of Ceramics in the system (Sr_{0.5}Pb_{0.25}Ca_{0.25})TiO₃-Bi₂O₃3TiO₂ and Their Applications in a High-Voltage Capacitor", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65(11), pp. 554~560, 1982.
- [2] D. W. Hoffman, and J. A. Thornton, "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] 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(12), pp.5826~5832, 1989.
- [4] Yoshio Abe, Midori Kawamura, "Dielectric Properties of SrTiO₃ Capacitor Using TiN Bottom Electrode and Effects of SrTiO₃ Film Thickness", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36. pp.5175~5178, 1997.
- [5] J. S. Kim, C. N. Cho, and C. H. Kim, "Fabrication and Properties of (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ Ceramic Thin Film", ICEE

2002, Vol.III, pp.1179~1182, 2002.

- [6] C. A. T. Salama and E. Siciunas, "Characteristics of rf Sputtered Barium Titanate Films on Silicon", J. Vac. Sci.&Technol., Vol.9(1), pp.91~96, 1971.
- [7] Neung-Ho Cho, Seunf-Hee Nam, "Preparation of strontium titanate thin film on Si substrate by radio frequency magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol., A 10(1), pp.87~91, 1992.
- [8] D. X. LU, E. M. W. WONG, "Preparation and ferroelectric properties of lead zirconate titanate thin films by RF magnetron sputtering", INT. J. ELECTRONICS, Vol.83(6), pp.805~815, 1997.
- [9] Tae Song Kim and Chong Hee Kim, "Structural and electrical properties of rf magnetron-sputtered $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films on indium-tin-oxide-coated glass substrate", J. Appl. Phys., Vol.75(12), pp.7998~8003, 1994.
- [10] 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.
- [11] R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the Properties of $SrTiO_3$ Boundary Layer Capacitor", Advances in Ceramics, Vol.1, pp.272~281, Edited by L. M. Levinson and D. C. Hill, 1981.
- [12] P. E. C. Franken, M. P. A. Vigers et al., "Microstructure of $SrTiO_3$ Boundary-Layer Capacitor Material", J. Am. Ceram. Soc., Vol.64(12), pp.687~690, 1981.
- [13] Yoshitaka Nakano et al., "Investigation of interface states in $(Sr,Ca)YiO_3$ -xbased Ceramics", J. Appl. Phys., Vol.70(3), pp.1539~1547, 1991.
- [14] Shigeru waku et al., "Classification and Dielectrics of the Boundary Layer Ceramic Dielectrics", Rev. Elect. Commun. Lab., Vol.19, pp.665~679, 1971.
- [15] Shang Y. Hou, J. Kwo, R. K. Watts, et al., "STRUCTURAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ THIN FILMS GROWN ON Si BY OFF-AXIS SPUTTERING", Integrated Ferroelectrics, Vol.10, pp.343~350, 1995.
- [16] 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.

저 자 소 개



김진사(金鎮士)

1967년 6월 22일 생. 1993년 원광대 전기공학과 졸업. 1995년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공학박)

Tel : 02-940-5144, Fax : 02-940-5602

E-mail : jinsa@emlab2.kwangwoon.ac.kr



김충혁(金忠熾)

1959년 9월 27일생. 1988년 8월 광운대 전기공학과 졸업(석사). 1993년 2월 광운대 전기공학과 졸업(공학박). 현재 광운대 전기공학과 교수

Tel : 02-940-5291

E-mail: hyeokkim@daisy.kwangwoon.ac.kr