

RF 스퍼터링법에 의한 SCT 박막의 Sr/Ca 비율 영향

김진사[†] · 오용철*

[†]광운대학교 전기공학과, *인천전문대학 컴퓨터제어과

Effects of Sr/Ca Ratio of SCT thin film by RF Sputtering Method

Jin Sa Kim[†] and Yong Cheul Oh*

[†]Dept. of Electrical Engineering, KwangWoon University

*Dept. of Computer Control Engineering, Incheon City College

ABSTRACT

The SCT thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiN/SiO₂/Si) using RF sputtering method with Sr/Ca ratio. The maximum grain of thin films is obtained by ratio of Ca at 15 mol%. The dielectric constant was increased with increasing the ratio of Ca, while it was decreased if the ratio of Ca exceeded over 15 mol%. The dielectric constant changes almost linearly in temperature ranges of -80~+90. 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 SCT thin films showed the increasing leakage current as the measuring temperature increases.

Key Words : Dielectric Constant, Thin Film, Dielectric Relaxation, Leakage Current

1. 서 론

최근 반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기전자회로 소자의 경박 단소화가 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 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타낸다[1]. 근래에는 반도체 기술의 향상으로 소자의 고집적화가 이루어지고 있으며 반도체 기술을 대표하는 DRAM 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_x

TiO₃), 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 안정된 조성의 박막을 제조하기가 비교적 용이하므로 차세대 유전 박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다[2].

따라서 본 연구에서는 SrTiO₃계 박막의 Sr의 일부를 정전용량의 온도 특성면에서 우수한 Ca로 치환시켜 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(0.1≤x≤0.2) 박막을 제조하여 Sr/Ca 비율에 따른 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ (SCT)박막 제조

본 연구에서는 구조적 및 전기적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO₃계 세라믹 박막을 제조하기 위하여 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(0.1≤x≤0.2)으로 조성된 박막을 제조하였으며, Table 1에 본 실험에 사용된 박막의 종류를 나타내었다.

[†]E-mail : kkjinsa@hanmail.net

Table 1. Kinds of thin films

Sr : Ca	Notation
0.9 : 0.1	SCT10
0.85 : 0.15	SCT15
0.8 : 0.2	SCT20

본 실험에 사용된 기판은 비저항값이 1.5~3 Ωcm인 P-type Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며 사양은 SiO₂-4000 Å, TiN-2000 Å, Pt-2000 Å 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10 mm²으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, Table 2에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 400°C에서 증착된 박막을 전기로(furnace)에서 600°C로 30분 동안 열처리(annealing) 하였으며, 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 1 mm의 크기로 백금(Pt)을 2000 Å의 두께로 증착하여 사용하였다.

Table 2. Sputtering conditions of SCT thin films

Target(2inch)	SCT
Base pressure	5×10 ⁻⁶ [Torr]
Working pressure	2×10 ⁻² [Torr]
RF power	140 [W]
Substrate temperature	400 [°C]
Ar : O ₂	4 : 1
Deposition time	80 [min]

2.2. 측정

증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립 크기와 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 증착된 박막의 Ca의 비율, 기판온도 및 열처리 온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석법(XRD)을 이용하여 분석하였다. 증착된 시편의 유전상수는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -150~200°C에서 구하였다. 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며 대략 1500 Å 이었다. 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 0.1~1000 kHz의 주파수 범위에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

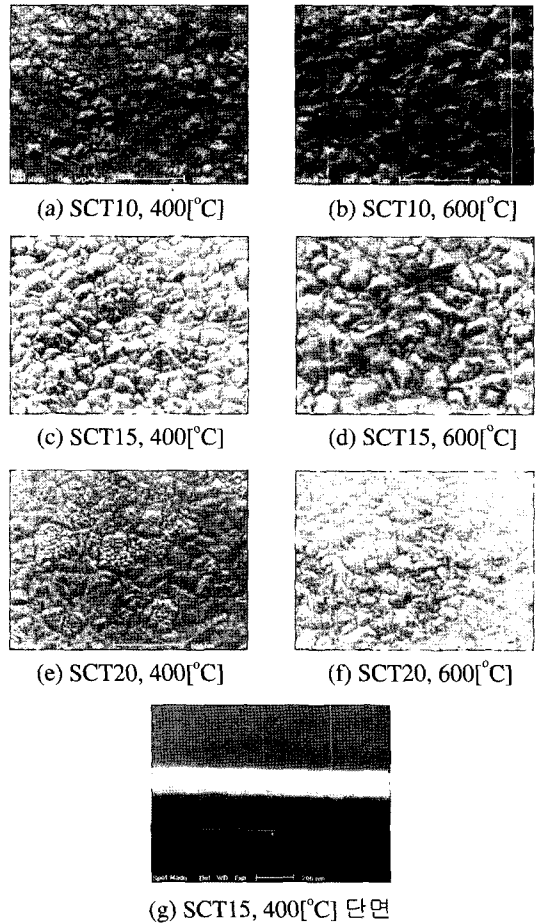
**Fig. 1.** SEM of SCT thin films with Sr/Ca Ratio.

Fig. 1은 기판온도 400°C에서 증착된 박막과 600°C로 후속 열처리한 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 모든 시편의 경우에 600°C의 후속 열처리에 의해서 시편의 결정립이 뚜렷하고 치밀하게 성장되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Ca의 비율이 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[3]. Fig. 1(g)는 (c)의 기판온도 400°C에서 증착된 시편의 단면을 나타내고 있으며, 이것은 ellipsometer로 측정된 SCT 박막의 두께와 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

Fig. 2(a)는 기판온도 400°C에서 Ca의 비율에 따라 결정성의 변화를 나타낸 것이며, 각 시편마다 커다란 결정성 및 배향성의 변화는 관찰할 수 없었으며, 결정구조는 SCT15 박막일 때 가장 뚜렷하게 성장하였다.

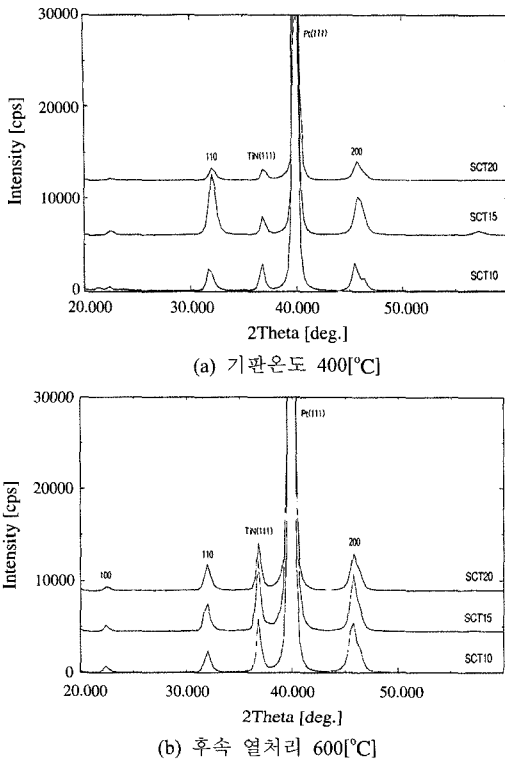


Fig. 2. XRD of SCT thin films with Sr/Ca Ratio.

이러한 박막의 결정성의 변화는 Table 2에 나타낸 것과 같이 증착 조건이 일정한 경우로 단지 Ca의 비율만이 다른 박막에 대한 것이다. 따라서 단결정 기판인 실리콘 웨이퍼 기판위에 증착된 박막의 경우 증착 조건의 변화가 없을 때 비율에 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].

Fig. 2(b)는 후속 열처리가 SCT 박막의 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 열처리 후 모든 시편의 피크가 증가된 것으로부터 후속 열처리에 의해 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 이것은 기판온도 400°C에서 남아있던 비정질 구조가 후속 열처리에 의해서 결정화가 촉진되는 것으로 생각된다[5]. 또한 모든 시편은 Ca 비율에 관계없이 (111) 배향성을 나타내었다. 이러한 (111) 배향성의 원인은 증착된 SCT 박막의 하부전극으로 사용된 Pt(111)의 배향을 따르기 때문이라 생각된다[6].

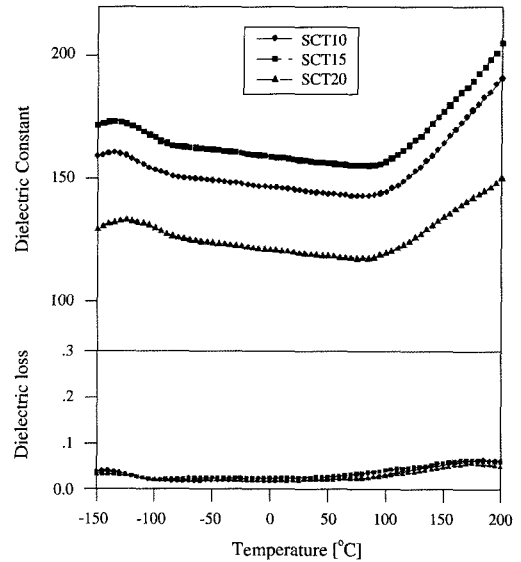


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss with Sr/Ca Ratio.

Fig. 3에 SCT 박막의 증착시 Ca의 비율에 따른 유전상수 및 유전손실의 온도특성을 측정하여 나타내었다. 모든 시편은 400°C에서 증착한 후 600°C에서 열처리한 것으로 Ca의 비율이 증가함에 따라 Ca=15 mol%까지는 약간 증가를 나타내다가 그 이상 치환되면 유전상수가 급격히 감소하는 것으로 보아 양호한 특성을 얻을 수 있는 Ca 비율의 한계는 15 mol% 까지라고 생각된다. 또한 각 시편의 유전손실에 대한 온도특성으로부터 -80°C이하 그리고 +90°C이상에서 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[7]. 따라서 본 연구에 사용된 시편에 있어서도 저온부의 유전손실이 증가하는 원인으로는 상전이에 따르는 결정구조의 불안정성이나 조성의 불균일성에 기인한 불순물등에 의한 것으로 생각된다[8]. 또한 +90°C 이상의 온도에서는 측정온도가 높아짐에 따라 유전상수와 유전손실값이 커짐을 알 수 있는데 이는 열처리시 형성되는 산화층이 온도가 높아짐에 따라 저항이 감소하게 되어 손실계수가 증가하므로 실효 유전층의 두께를 감소시키는 결과를 초래하여 유전상수가 증가하게 된다고 생각된다[9].

Fig. 4는 유전상수의 주파수 특성을 나타낸 것이며, 200 kHz 이상에서 유전상수가 급격히 떨어짐을 일어

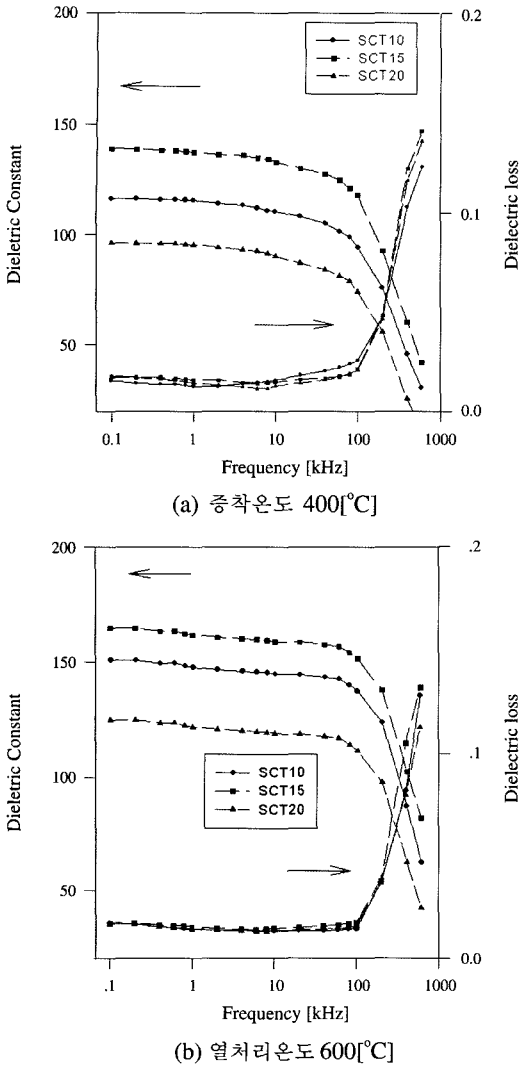


Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films with frequency.

남을 알 수 있다. Fig. 4(a)는 주파수 증가에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 상온에서 측정된 값들을 나타낸 것이다. 주파수가 0.1 kHz로부터 증가됨에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가 200 kHz 이상일 때 급격히 감소한다. 또한 0.1~200 kHz 범위의 주파수에서는 유전손실 값이 0.02 이하로 비율의 변화에 따라 커다란 차이를 보이지 않으나 200 kHz 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 매우 커지는 경향을 나타내었다. Fig. 4(b)는 600°C에서 후속 열처리한 박막의 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. 후속 열처리에 의해서 모든 시편은 유전

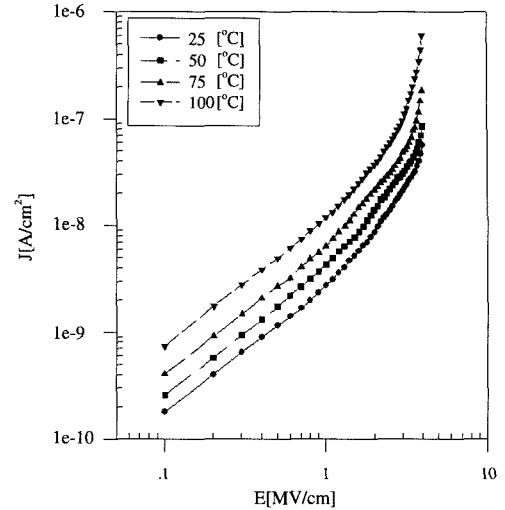


Fig. 5. V-I characteristics of SCT15 thin films with measurement temperature.

상수가 증가하였으며, Fig. 4(a)와 비슷한 경향을 나타냈지만 주파수가 증가함에 따라 유전상수의 감소폭은 아주 작게 나타났고 유전손실도 주파수 증가에 따라 모든 시편에 있어서 거의 일정한 값을 나타내었다. 이것은 600°C의 후속 열처리에 의해서 박막의 결정 성장이 촉진되어 안정한 구조를 이루기 때문으로 생각된다 [10].

Fig. 5는 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 MV/cm 이하에서는 전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하며, 그 이상 전계에서의 누설전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르고 있음을 알 수 있었다 [11, 12].

4. 결 론

($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) TiO_3 ($0.1 \leq x \leq 0.2$) 박막을 RF 스퍼터링법으로 제조하여 Sr/Ca비율에 따른 특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

SCT 박막의 입자성장은 Ca의 비율이 15 mol%일 때 가장 크게 성장했으며, 400°C로 증착하여 600°C로 후속열처리시 결정 성장의 촉진과 함께 유전특성의 향상을 확인할 수 있었다.

XRD 분석으로부터 SCT 박막은 모든 조건에서 (111) 배향성을 나타내었고, 600°C 열처리시 결정성의

향상을 알 수 있었고, Ca 비율에 따른 유전상수는 15 mol%에서 가장 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다. 온도에 따른 유전상수의 변화는 -80~+90°C 온도범위에서 거의 직선적이었으며, 유전손실은 0.02 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었고, 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200 kHz 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.

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.

참고문헌

1. SUSUMU NISHIGAKI, KANJI MURANO et al., "Dielectric Properties of Ceramics in the system $(\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.25}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-}3\text{TiO}_2$ 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. 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.
4. 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.
5. J. M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Gordon and Breach Science Publishers, pp.202-209, 1985.
6. 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.
7. H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO_3 at Low Temperatures", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 11, p. 274, 1959.
8. R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the properties of SrTiO_3 Boundary Layer Capacitor", *Advances in Ceramics*, Vol.1, pp.272-281, 1981.
9. 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.
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. 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 $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ thin films on indium tin oxide-coated glass substrate", *J. Vac. Sci. Technol. A* Vol. 12(2), pp. 529-532. 1994.