

RF 스퍼터링법에 의한 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 박막의 특성평가

Properties of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ Thin Film by RF Sputtering Method

김진사, 초춘남, 오용철, 김상진, 신철기, 박건호, 이준웅
(J.S.Kim*, C.N.Cho*, Y.C.Oh*, S.J.Kim**, C.G.Shin*, G.H.Park***, J.U.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%]. 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. The current-voltage characteristics of SCT15 thin films showed the increasing leakage current as the measuring temperature increases.

Key Words : RF sputtering method, SCT, dielectric constant, substitutional contents, thin films

1. 서론

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. 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 TiO_2 , Ta_2O_5 , BaTiO_3 ,

SrTiO_3 , $\text{BST}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3)$, PbTiO_3 등이 있다. 이 중에서도 SrTiO_3 는 상온에서 입방정 페로브스카이트 구조로 매우 높은 유전율($\epsilon_r=320$)을 가지며, 낮은 유전체 전이온도($T_c=108[\text{K}]$)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 SrTiO_3 계 박막의 Sr의 일부를 정전용량의 온도 특성면에서 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 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 SrTiO_3 계 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.

본 실험에 사용된 기판은 비저항값이 $1.5 \sim 3[\Omega$

* 광운대 전기공학과
** 인천전문대 제어계측과
*** 청강산업대 이동통신과
**** 한국전기전자재료학회 명예회장

cm)인 P-type Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며 사양은 SiO₂-4000[Å], TiN-2000[Å], Pt-2000[Å] 등이다. 표 2에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 400[°C]에서 증착된 박막을 전기로(furnace)에서 600[°C]로 30분 동안 열처리(annealing) 하였다.

표 1 박막의 종류

A : B Sr : Ca	1 : 1
0.9 : 0.1	SCT10
0.85 : 0.15	SCT15
0.8 : 0.2	SCT20

2.2 측 정

증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립 크기와 표면상태를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 증착된 박막의 Ca의 변화량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(XRD)을 이용하여 분석하였다.

표 2. SCT 박막의 스퍼터링 조건

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]

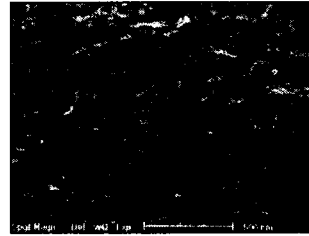
증착된 시편의 유전상수는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -150~200[°C], 10[kHz], 1[V_{rms}] 에서 측정하였다. 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 1[V_{rms}], 0.1~1000[kHz]의 주파수 범위에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다. 증착된 박

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

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적인 특성

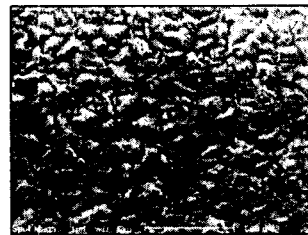
사진 1에 박막 표면의 미세구조를 나타내었으며 모든 시편의 결정립이 뚜렷하고 치밀하게 성장되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Ca의 치환량이 15[mol%] 까지는 결정립의 크기가 약간 증가를 나타내다가 20[mol%]에서는 다시 작아짐을 알 수 있었다. 이러한 입성장의 억제는 유전 및 전기적 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.



(a) SCT10



(b) SCT15



(c) SCT20

사진 1 SCT 박막의 전자 현미경 사진

그림 2에 SCT 박막의 XRD 형태를 나타내었으며 각 시편마다 커다란 결정성 및 배향성의 변화

는 관찰할 수 없었고, SCT15 박막이 가장 뚜렷하게 성장하였다. 모든 시편은 Ca 치환량에 관계없이 (111) 배향성을 나타내었다. 이러한 (111) 배향성의 원인은 증착된 SCT 박막의 하부전극으로 사용된 Pt(111)의 배향을 따르기 때문이라 생각된다.

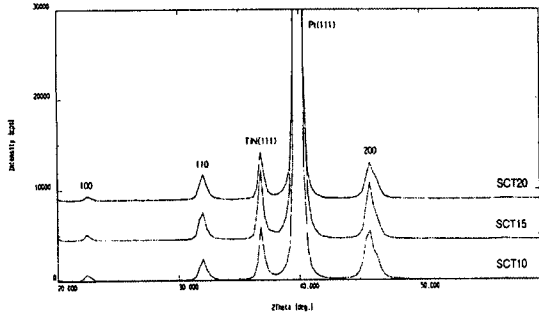


그림 2. Ca의 치환량에 따른 SCT 박막의 XRD

3.2 유전 특성

그림 3는 SCT 박막의 증착시 Ca의 치환량에 따른 유전상수 및 유전손실의 온도특성을 나타내었다.

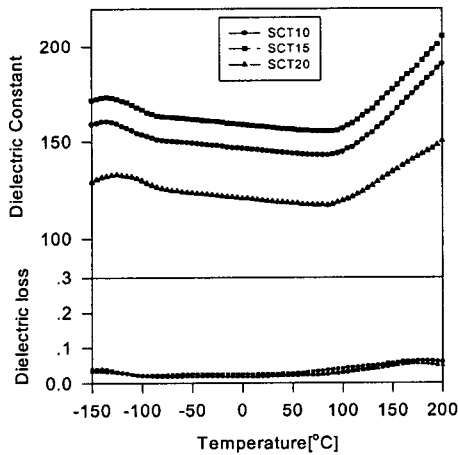


그림 3 Ca의 치환량에 따른 유전상수와 유전손실의 온도의존성

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 치환되면 유전상수가 급격히 감소하는 것으로 보아 양호한 특성을 얻을 수 있는 Ca의 치환 한계는 15[mol%] 까지라고 생각된다. 또한 각 시편의 유전손실에 대한 온도특성으로 부터 -80[°C]이하 그리고 +90[°C]이상에서 유전손실이 약간 증가하고 있음을 알 수 있다.

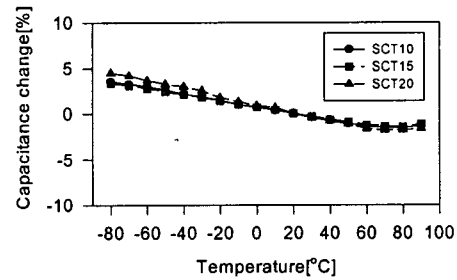


그림 4 온도에 따른 정전용량의 변화

그림 4에 SCT 박막의 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서 ±5[%]이하로 대단히 양호한 값을 나타내고 있다.

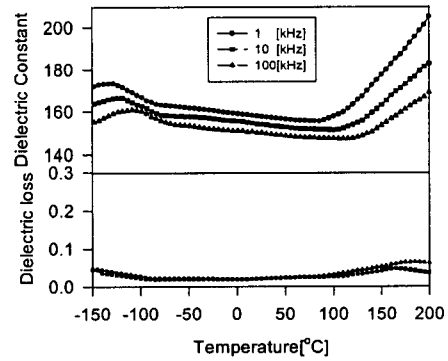


그림 5 온도의 함수로서 유전상수와 유전손실의 주파수 의존성

그림 5은 유전체 박막이 완화제(relaxor) 즉 유전율의 피크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 600[°C]에서 열처리한 SCT15 시편에 대하여 1, 10, 100[kHz]의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정된 값을

나타내었다. 이러한 완화 현상은 Johnson등이 제시한 바와 같이 Sr^{2+} , Ca^{2+} 등의 A-site 공공들의 구조적인 결함이 Ti^{4+} 이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다.

그림 6는 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.

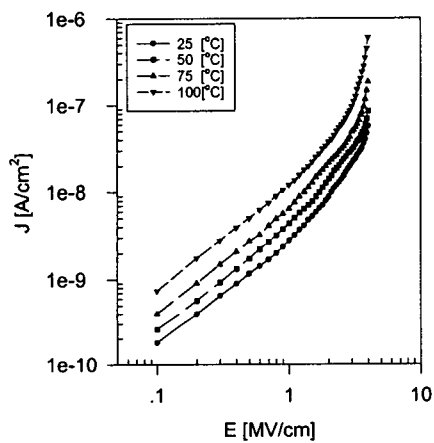


그림 6 측정온도에 따른 SCT15 박막의 전압-전류 특성

4. 결론

$(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) 박막을 RF 스퍼터링법으로 제작하여 구조 및 전기적 특성을 측정된 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) Ca 치환량에 따른 유전상수는 15[mol%]에서 가장 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다.

(4) 온도에 따른 정전용량의 변화율은 $-80 \sim +90[^\circ C]$ 온도범위에서 $\pm 5[\%]$ 이하, 유전손실 0.02 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.

(5) 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.

참고 문헌

- [1] SUSUMU NISHIGAKI, KANJI MURANO et al., "Dielectric Properties of Ceramics in the system $(Sr_{0.5}Pb_{0.25}Ca_{0.25})TiO_3 - Bi_2O_3/3TiO_2$ and Their Applications", J. Am. Ceram. Soc., Vol.65(11), pp.554~560, 1982.
- [2] R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the properties of $SrTiO_3$ Boundary Layer Capacitor", Advances in Ceramics, Vol.1, pp.272~281, 1981.
- [3] 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.
- [4] 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.