

SCT 세라믹 박막의 제조 및 구조적 특성

Fabrication and Structural Properties of SCT Ceramic Thin Film

김진사, 조춘남, 송민중, 소병문, 최윤식, 김충혁, 이준웅
(J.S.Kim, C.N.Cho, M.J.Song, B.M So, 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. The crystallinity of SCT thin films is increased with increase of substrate temperature in the temperature range of 100[°C] ~ 500[°C]. Also, the crystallinity of SCT thin films are obtained at the substrate temperature above 400[°C]. SCT thin films had (111) preferred orientation. 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 0.1. 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].

Key Words : RF sputtering method, SCT, dielectric relaxation, temperature properties, thin films

1. 서 론

최근의 산업구조가 고도 전문화됨에 따라 전기전자 부품의 경박단소화가 급속히 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 세라믹의 박막 제조기술은 전기전자 소자를 소형화, 대용량화, 다기능화 및 고신뢰성화의 방향으로 연구개발이 꾸준히 진행되고 있다. 특히 세라믹 박막은 경박단소의 요구에 부응할 뿐만 아니라 세라믹 벌크(bulk)에서는 가질 수 없는 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타내므로 반도체 분야에서 집적도를 높이기 위한 고유전율 박막재료로서 개발이 요구되고 있다. 또한 국내·외적으로 사용되고 있는 유전박막인 SiO₂와 Si₃N₄을 대체할 유망한 유전박막으로 SrTiO₃계 세라믹 박막의 연구가 활발히 진행되고 있으나 현재 연구되고 있는 것은 주로 SrTiO₃계 박막의 제조과정에

국한하여 연구되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 안정성과 재현성이 뛰어나 양질의 박막을 얻을수 있는 RF 스퍼터링법을 이용하여 SCT 박막을 기판 온도를 변화시키면서 제조하여 구조적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃(SCT) 박막 제조

본 연구에서는 구조적, 전기적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO₃계 세라믹 타겟을 제조하기 위하여 SrCO₃, CaCO₃, TiO₂ 등의 시료를 조성식 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃(SCT)에 따라 화학량론적으로 타겟을 제조하였다. 제조된 타겟은 전극용 구리원판과 타겟 사이에 오믹접촉(ohmic contact)이 되도록 실버 페스트(silver paste)를 양면에 도포하여 접착시킨 후 160[°C]에서 10시간 동안 열처리하였다.

기판은 비저항값이 1.5~3[Ωcm]인 P-type Pt/TiN/SiO₂ /Si(100) 실리콘 웨이퍼이며 사양

* 광운대 전기공학과
** 광주보건대 의공학과
*** 익산대 전기공학과
**** 대불대 정보공학과
*****한국전기전자재료학회 명예회장

은 SiO_2 -4000[A], TiN-2000[A], Pt-2000[A] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10 [mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였다. 그림 1에 실리콘 웨이퍼 위에 증착된 SCT 박막의 단면도를 나타내었으며, 표 1에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 1[mm]의 크기로 백금(Pt)을 2000[A]의 두께로 증착하여 사용하였다.

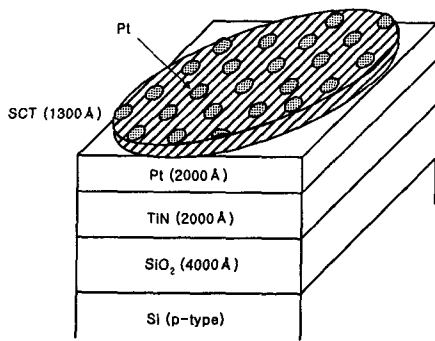


그림 1. SCT 박막의 단면도

표 1. SCT 박막의 스퍼터링 조건

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	100 ~ 500 [°C]
Ar : O ₂	4 : 1
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

3. 측 정

3.1 구조적인 특성

증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립의 구조, 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였다. 또한 타겟의 조성에 따른 증착된 박막의 정확한 정량분석을 하기 위하여 전자빔 미량분석법(EPMA)을 이용하였다. 증착된 박막의 기판온도에 따른 결정구

조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(XRD)을 이용하여 분석하였다.

3.2 유전 특성

증착된 시편의 유전상수는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 $-150 \sim 200$ [°C]에서 측정하였다. 또한 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 Oscillation 전압을 1[Vrms] 주파수 범위 0.1~1000[kHz]에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 구조적인 특성 분석

4.1.1 SCT 박막의 미세구조

사진1은 기판온도($100 \sim 500$ [°C])에 따른 SCT 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 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. 사진 1(f)는 (d)의 기판온도 400 [°C]에서 증착된 시편의 단면을 보여주고 있으며, 이것은 ellipsometer로 측정된 SCT 박막의 두께(1500 [Å])와 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 사진 2는 기판온도 400 [°C]에서 증착된 박막과 600 [°C]로 후속 열처리한 박막 표면의 미세구조를 나타내고 있으며, 후속 열처리에 의해서 시편의 결정립이 뚜렷하고 치밀하게 성장되었음을 확인할 수 있었다.



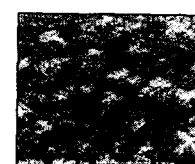
(a) 100[°C]



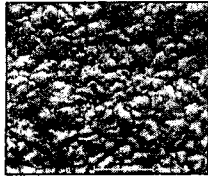
(b) 200[°C]



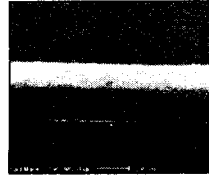
(c) 300[°C]



(d) 400[°C]

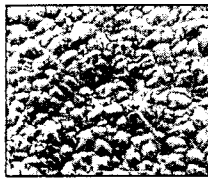


(e) 500[°C]

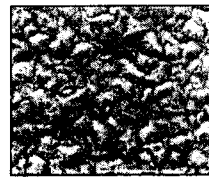


(f) 400[°C], 단면

사진 1. 기판온도에 따른 SCT 박막의 전자 현미경 사진



(a) SCT, 400[°C]



(b) SCT, 600[°C]

사진 2. SCT 박막의 전자 현미경 사진

4.1.2 SCT 박막의 XRD 분석

완전 고용 효과가 있는 SCT 박막의 결정구조 및 배향성을 알아보기 위하여 X선 회절 분석을 하였다. 그림 2은 기판온도(100~500[°C])를 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. 이러한 원인은 증착온도가 올라갈수록 증착되는 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 활성화 에너지가 증가되어 결정화가 증가하는 원인 때문이다. 또한 모든 시편은 다결정성 입방정 페로브스카이트 구조를 형성하고 있으며 증착온도에 관계없이 (111) 우선배향성을 나타내었다. 이러한 (111) 우선배향성의 원인은 증착된 SCT 박막의 하부 전극으로 사용된 Pt(111)의 배향을 따르기 때문이라 생각된다.

4.1.3 SCT 박막의 EPMA 분석

RF sputtering법으로 제조한 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하였으며 분석 결과는 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.

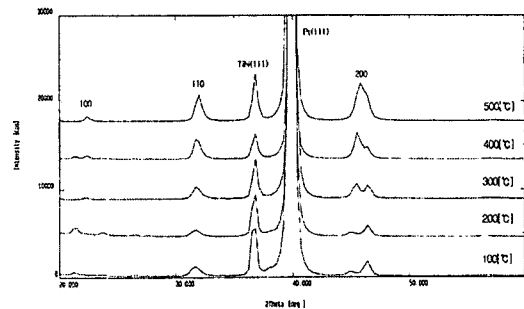


그림 2. 기판온도에 따른 SCT 박막의 XRD

표 2. SCT 박막의 구성비

Deposition temperature	Atomic percent			A/B ratio (Sr + Ca)/Ti
	A-site		B-site (Ti)	
	Sr	Ca		
100[°C]	11.442	1.430	11.674	1.102
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

4.2 유전 특성

그림 3은 SCT 박막에 대해서 증착온도에 따른 유전상수와 유전손실의 온도 의존성을 나타내었다. 유전상수는 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적으로 증가함을 알 수 있었으며 유전손실은 모든 증착온도에서 0.1 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.

그림 4은 증착온도 200~500[°C]에서 80분 동안 증착시킨 박막의 주파수 특성이다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 100[kHz]까지는 약간씩 감소하는 경향을 보이다가 200[kHz]이후에 급격히 감소하며, 유전손실도 주파수의 증가에 따라 서서히 감소하다가 역시 200[kHz]에서 부터 급격히 증가하였다.

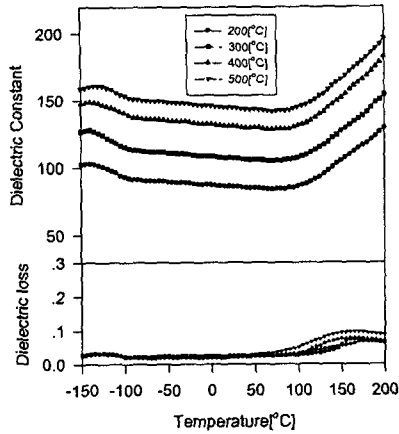


그림 3. 증착온도에 따른 유전상수의 온도의존성

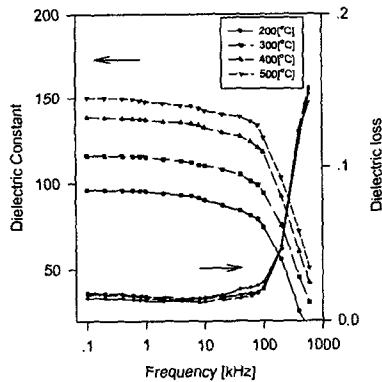


그림 4. SCT 박막의 증착온도에 따른 유전상수와 손실의 주파수 의존성

5. 결 론

- (1) SCT 박막의 입자성장은 증착온도가 증가함에 따라 뚜렷하게 증가함을 나타내었다.
- (2) XRD 분석으로부터 SCT 박막은 모든 조건에서 (111) 우선배향성을 나타내었고, 증착온도가 증가함에 따라 피크의 상대적인 크기를 볼 때 증가를 나타내었다.
- (3) EPMA 분석결과 SCT 박막의 A-site와

B-site 원자량의 구성비가 1.080~1.111으로 거의 화학량론비적임을 알 수 있었다.

(4) 유전상수는 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적인 증가를 나타내었으며, 완화주파수는 200[kHz] 이상이였다.

참고 문헌

- [1] J. B. MACCHESNEY, P. K. GALLAGHER et al., "Stabilized Barium Titanate Ceramics for Capacitor Dielectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 46[5], pp.197~202, 1963.
- [2] A.E.Feuersanger, A.K.Hagenlocher, and A.L.Solomon, "Preparation and Properties of Thin Barium Titanate Films," *J. Electrochem. Soc.*, Vol.111[12], pp.1387-391, 1964.
- [3] Z.Surowiak, A.M.Margolin, I.N.Zaharenchenko, 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 -46, 1989.
- [4] A.E.Feuersanger, A.K.Hagenlocher, and A.L.Solomon, "Preparation and Properties of Thin Barium Titanate Films," *J. Electrochem. Soc.*, Vol.111[12], pp.1387-391, 1964.
- [5] P.C.Van Buskirk, R.Gardiner, and P.S.Kirlin, "Microstructure of Thin Films Grown By Reduced-Pressure CVD," *MRS Symposium Proceeding*, Vol.202, pp.235, 1991.