

ST계 세라믹 박막의 미세구조 및 특성

김진사¹, 오용철², 조춘남³, 신철기⁴, 송민종⁵, 최운식⁶, 김충혁⁷
 광운대학교¹, 광주보건대학², 대불대학교³

Microstructure and Properties of ST-based Ceramic Thin Film

J.S.Kim¹, Y.C.Oh¹, C.N.Cho², C.G.Shin³, M.J.Song⁵, W.S.Choi⁶, K.J.Kim⁶, C.H.Kim⁷
 Kwangwoon Uni.¹, Kwangju Heath Col.², Daebul Uni.³, Incheon City Col.^{6,7}

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 optimum conditions of RF power and Ar/O₂ ratio were 140[W] and 80/20, respectively. Deposition rate of SCT thin film was about 18.75[Å/min]. 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 capacitance characteristics had a stable value within $\pm 4[\%$] in temperature ranges of -80~+90[°C].

Key Words : Substitutional contents, Deposition rate, Dielectric constant

1. 서 론

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. 이중에서도 특히 세라믹 박막은 경박 단소화의 요구에 부응할 뿐만 아니라 세라믹 벌크(bulk)에서는 가질 수 없는 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타낸다. 반도체 산업은 1940년대 미국에서 시작하여 오늘날까지 눈부신 발전을 해오고 있다. 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.[1]

이런 고유전율 절연막으로 사용될 수 있는 고

유전체 재료로는 TiO₂, Ta₂O₅, BaTiO₃, SrTiO₃, BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃), PbTiO₃ 등이 있다. 이중에서도 SrTiO₃는 상온에서 입방정 페로브스 카이트 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.

따라서 본 연구에서는 ST계 박막의 Sr의 일부를 온도 특성면에서 우수한 Ca로 치환시켜 미세구조 및 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실 험

본 연구에서는 ST계 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, RF 스퍼터링법을 이용하여 박막을 증착하였고, 표 1은 본 실험에 사용된 박막의 종류를 나타내었다.

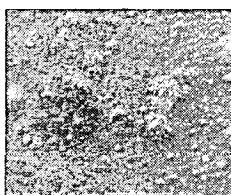
표 1. 박막의 종류

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

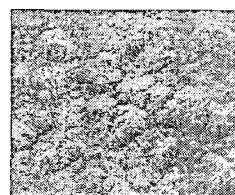
본 실험에 사용된 기판은 SiO_2 -4000[Å], TiN-2000[Å], Pt-2000[Å] 등의 사양을 가진 실리콘 웨이퍼이다. 기판을 $10 \times 10[\text{mm}]$ 으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였다. 또한 증착된 박막을 전기로(furnace)에서 600[°C]로 30분 동안 열처리(annealing) 하였으며, 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 1[mm]의 크기로 백금(Pt)을 2000[Å]의 두께로 증착하여 사용하였다. 증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립 크기와 표면상태를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 증착된 박막의 Ca의 치환량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선회절분석법(XRD)을 이용하여 분석하였다. 증착된 박막의 유전상수 변화는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 $-80\sim90[\text{°C}]$, 10[kHz], 1[V_{rms}]에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar/O₂비가 80/20, RF power 140[W], 기판온도(200~500[°C])에서 증착된 SCT15 박막의 미세구조를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 시편이 매우 미세하고 치밀한 결정립(grain)을 이루고 있고, 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.[2]



(a) 200[°C]



(b) 300[°C]

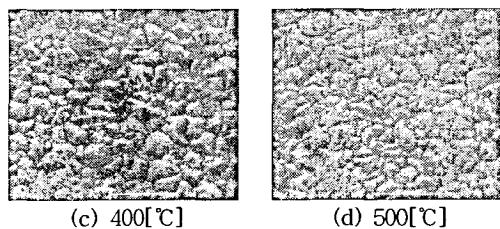


그림 1. SCT15 박막의 전자현미경 사진

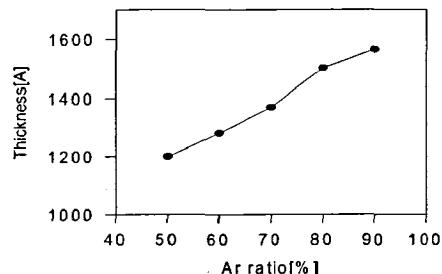
그림 2. Ar/O₂비에 따른 SCT15 박막의 두께

그림 2에서는 RF power 140[W], 기판온도 400[°C]에서 증착된 SCT15 박막의 Ar/O₂비에 따른 두께 변화를 나타내었다. Ar 가스의 분압비가 증가함에 따라 SCT15 박막의 두께는 증가되었다. 이것은 스퍼터링 가스인 Ar의 양이 증가함에 따라 스퍼터링되는 분자의 수가 증가되기 때문이라 생각되며,[3] Ar/O₂비가 80/20에서 증착된 박막의 두께는 약 1500[Å] 이었다.

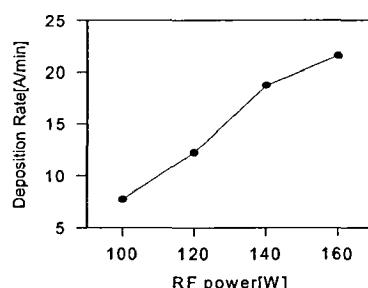


그림 3. RF power에 따른 SCT15 박막의 증착률

그림 3에서는 Ar/O₂비가 80/20, 기판온도 400 [°C]에서 증착된 SCT15 박막의 RF power에 따른 증착률의 변화를 나타내었다. RF power가 증가함에 따라 증착률은 증가됨을 알 수 있었으며, RF power가 140[W]에서 가장 큰 증가폭을 나타내었다. 이것은 SCT15 박막에 있어 140[W]가 가장 안정된 PF power라 사료된다.[4] 이 때 SCT15 박막의 증착률은 18.75[Å/min]를 나타내었고, 80분 동안 증착된 SCT15 박막의 두께는 약 1500[Å]이었다.

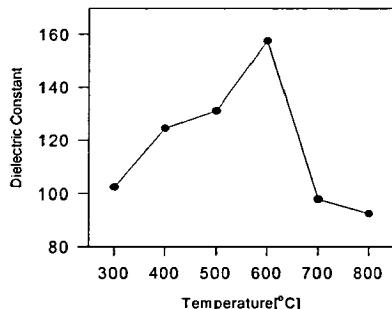


그림 4 SCT15 박막의 열처리온도에 따른 유전상수

그림 4는 Ar/O₂비가 80/20, RF power 140[W]에서 증착된 SCT15 박막을 열처리 온도 300~800 [°C]에서 각각 열처리하여 유전상수의 값을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 유전율은 600[°C]에서 최대값(약 158)을 가지며 700[°C], 800 [°C]에서 갑자기 큰 폭으로 떨어짐을 알 수 있었다. 이것은 열처리 온도 600[°C]까지는 박막내에 존재하던 비정질구조가 후속 열처리에 의해서 결정화되어 유전상수의 증가를 나타내지만,[5] 700 [°C] 이상에서는 결정립의 크기가 조대하게 성장하고 박막의 여러곳에서 미세크랙이 관찰되었으며 단위체적당 결정립의 수가 감소하여 유전율이 낮아지는 것으로 생각된다.

그림 5(a)는 Ar/O₂비가 80/20, RF power 140[W], 기판온도 400[°C]에서 증착된 박막의 Ca의 치환량에 따라 결정성의 변화를 나타낸 것이다. 각 시편마다 커다란 결정성 및 배향성의 변화는 관찰할 수 없었으며, 결정구조는 SCT15 박막일 때 가장 뚜렷하게 성장하였다. 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.[6]

그림 5(b)은 후속 열처리가 SCT 박막의 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 600[°C] 열처리 후에 모든 시편의 상대적인 피크가 증가된 것으로부터 후속 열처리에 의해 박막의 결정성이 향상되었음을 알 수 있었다. 이것은 기판온도 400[°C]에서 남아있던 비정질 구조가 후속 열처리에 의해서 결정화가 촉진되는 것으로 생각된다.

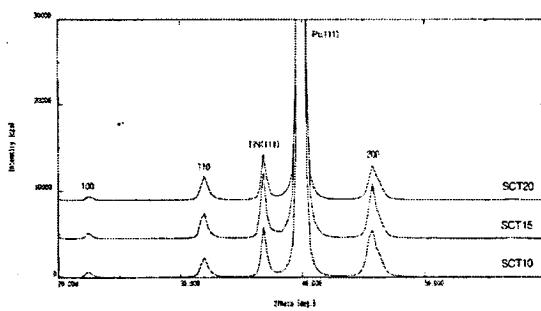
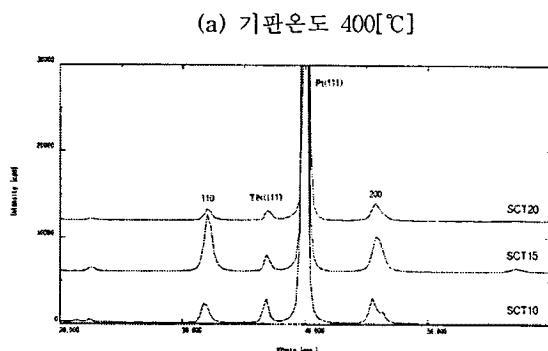
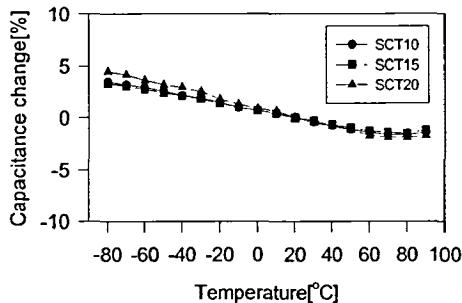


그림 5. Ca의 치환량에 따른 SCT 박막의 XRD

그림 6은 Ar/O₂비가 80/20, RF power 140[W], 기판온도 400[°C]에서 증착하여 600[°C]에서 열처리한 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 ±4[%]이하로 대단히 양호한 값을 나타내었다.

그림 6. SCT 박막의 온도에 따른 정전용량의 변화



4. 결 론

본 연구에서는 ST계 박막의 Sr의 일부를 정전용량의 온도 특성면에서 우수한 Ca로 치환시켜 미세구조 및 특성을 측정한 결과는 다음과 같다.

(1) SCT 박막의 입자성장은 기판온도 400[°C]이상에서 결정립이 크게 성장되고 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었고, 열처리 온도 600[°C]에서 유전상수는 최대값(약 158)을 나타내었다.

(2) RF power가 140[W], Ar/O₂비가 80/20에서 증착된 SCT 박막의 증착률은 18.75[Å/min] 이었으며, 80분 동안 증착한 박막의 두께는 약 1500[Å]이었다.

(3) 모든 SCT 박막의 온도에 따른 정전용량의 변화율은 -80~+90[°C] 온도범위에서 ±4[%] 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 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.
- [2] 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.

- [3] 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.
- [4] Neung-Ho Cho, Seungh-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.
- [5] 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.
- [6] 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 Flims, Vol.176, pp.227~246, 1989.