

(Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 세라믹 박막의 미세구조 및 특성

論 文
50C-10-5

Microstructure and Properties of (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ Ceramic Thin film

金 鎮 士* · 李 準 雄**
(Jin-Sa Kim · Joon-Ung Lee)

Abstract - The (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(SCT) thin films are deposited on Pt-coated electrode (Pt/TiN/SiO₂/Si) using RF sputtering method at various deposition temperature. The crystallinity of thin films was increased with increase of deposition temperature in the temperature range of 200~500[°C]. The capacitance changes almost linearly in temperature ranges of -80~+90[°C]. 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]. V-I characteristics of SCT thin films show the increasing leakage current with the increases of deposition temperature.

Key Words : Thin film, Deposition temperature, Dielectric relaxation, Leakage current

1. 서 론

최근 반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로 소자의 소형화가 빠르게 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 박막 기술은 전기전자재료 뿐만 아니라 새로운 비정질재료, 전재료, 센서재료, 복합재료 등의 기계, 항공, 광학 및 통신 등 광범위한 분야의 응용이 모색되고 있다. 이 중에서도 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.[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. 또한, DRAM을 구성하는 캐패시터의 충전용량을 증가시키기 위해서는 유전박막의 두께 감소, 캐패시터 면적의 증가 그리고 고유전율 재료의 도입이 이루어져야 한다.[3] 이런 고유전율을 절연막으로 사용될 수 있는 고유전체 재료로는 TiO₂, Ta₂O₅, BaTiO₃, SrTiO₃, BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃), 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.[4,5]

본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고, 안정성과

재현성이 뛰어나 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF 스퍼터링법을 이용하여 Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 기판 위에 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(0.1≤x≤0.2) 박막을 제조하여 미세구조 및 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실 험

2-1 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(SCT) 박막 제조

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

표 1 박막의 종류
Table 1 Kinds of thin films

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 Pt/TiN/SiO₂/p-type Si(100)이며, 사양은 SiO₂-4000[Å], TiN- 2000[Å], Pt-2000[Å] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10 [mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 2에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한, 400[°C]에서 증착된 박막을 전기로(furnace)에서 600[°C]로 30분 동안 열처리하였으며, 상부전극은 스퍼터링법을 이용하여 직경 1 [mm]의 크기로 백금

* 正 會 員 : 光 云 大 電 氣 工 學 科 · 工 博

** 正 會 員 : 韓 國 電 氣 電 子 材 料 學 會 · 工 博

接 受 日 字 : 2001年 7月 27日

最 終 完 了 : 2001年 9月 11日

(Pt)을 2000 [Å]의 두께로 증착하여 사용하였다.

표 2 SCT 박막의 스퍼터링 조건

Table 2 Sputtering conditions of SCT thin films

Target(2inch)	SCT10, SCT15, SCT20
Substrate	Pt/TiN/SiO ₂ /p-type Si(100)
Base pressure	5 × 10 ⁻⁶ [Torr]
Working pressure	2 × 10 ⁻² [Torr]
RF power	140 [W]
Substrate temperature	200~500 [°C]
Ar : O ₂	4 : 1
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]
SCT Thickness	1500[Å]

2-2 측 정

증착된 SCT 박막에 대한 결정립 크기와 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy; SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 증착된 박막의 Ca의 변화량, 기판온도 및 열처리에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray diffraction; XRD)을 이용하여 분석하였다.

또한, 증착된 박막의 정전용량은 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -80~+90[°C]에서 측정하였다. 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며, 대략 1500 [Å] 이었다. 유전상수의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 Oscillation 전압을 1 [V_{rms}], 0.1~1000 [kHz]의 주파수 범위에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다. 전압-전류 특성 측정은 Source Measure Unit(Keithley 236)을 사용하여 10⁻¹²~10⁻⁵ [A]의 전류 범위에서 전압을 일정속도로 증가하면서 증착온도에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적인 특성

그림 1은 기판온도(200~500[°C])에 따른 SCT15 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 시편이 매우 미세하고 치밀한 결정립(grain)을 이루고 있다. 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.[6] 그림 1(e)은 기판온도 400[°C]에서 증착된 시편의 단면을 보여주고 있으며, 이것은 ellipsometer로 측정된 SCT 박막의 두께와 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 또한 그림 1(f)은 기판온도 400[°C]에서 증착된 박막을 600[°C]로 후속 열처리한 박막 표면의 미세구조를 나타내었으며, 600[°C]의 후속 열처리에 의해서 시편의 결정립이 뚜렷하고 치밀하게 성장되었음을 확인할 수 있었

다.

그림 2는 기판온도를 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. 또한, 기판온도 400[°C] 이상에서 (110) 피크가 300[°C]에 비해서 크게 성장되고, (200) 피크는 저온에서 피크분리를 나타내다가 증착온도가 증가함에 따라 단일상으로 성장함을 알 수 있었다. 이런 원인은 증착온도가 증가될수록 증착되는 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 에너지가 증가되어 결정화가 증가하는 원인 때문이다.

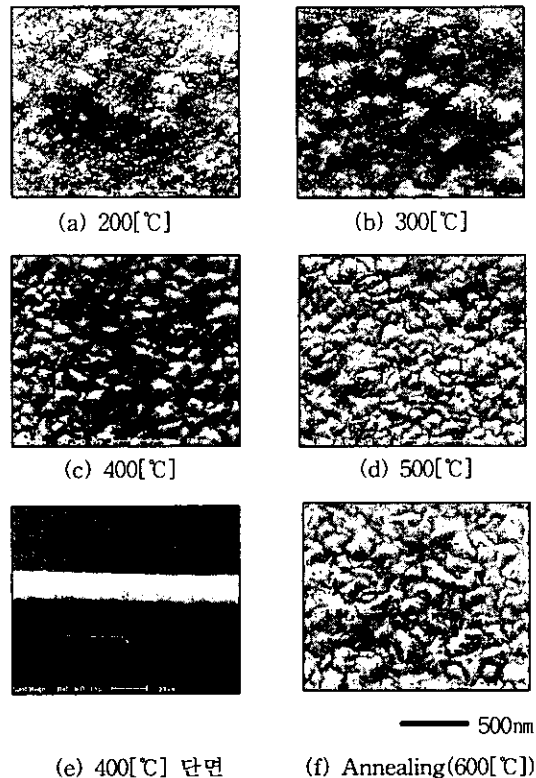


그림 1 SCT15 박막의 전자현미경 사진

Fig. 1 SEM of SCT15 thin films

그림 3(a)는 기판온도 400[°C]에서 Ca의 치환량에 따라 결정성의 변화를 나타낸 것이다. 각 시편마다 커다란 결정성 및 배향성의 변화는 관찰할 수 없었으며, 결정구조는 SCT15 박막일 때 가장 뚜렷하게 성장하였다. 이러한 박막의 결정성의 변화는 표 2에 나타난 것과 같이 증착 조건이 일정한 경우로 단지 Ca의 치환량만이 다른 박막에 대한 것이다. 따라서, 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. 이것은 Surowiak 등이 실험한 것과 마찬가지로 같은 계열 물질에서는 고유 스트레스가 지배적으로 작용하여 다른 요인의 스트레스가

영향을 덜 미쳤기 때문으로 여겨진다.[7]

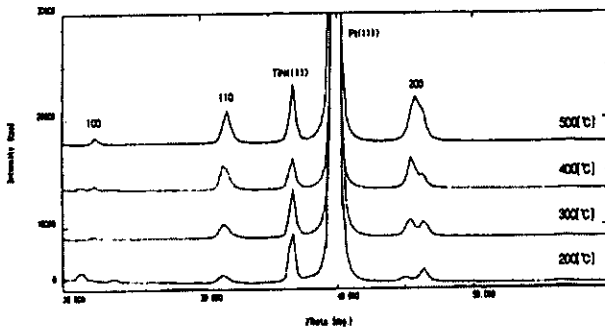
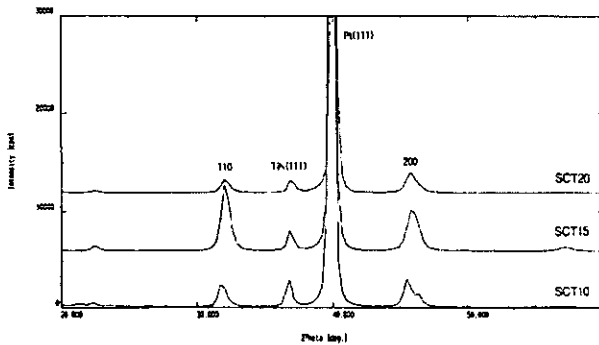
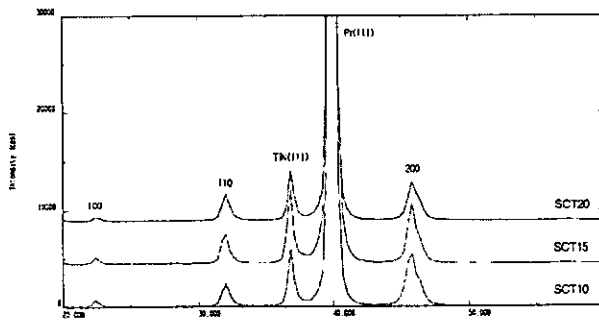


그림 2 기판온도에 따른 SCT15 박막의 XRD
Fig. 2 XRD of SCT15 thin films with substrate temperature

그림 3(b)은 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[°C]에서 남아있던 비정질 구조가 후속 열처리에 의해 결정화가 촉진되는 것으로 생각된다.



(a) 기판온도 400[°C]



(b) 후속 열처리 600[°C]

그림 3 Ca의 치환량에 따른 SCT 박막의 XRD
Fig. 3 XRD of SCT thin films with substitutional contents of Ca

3-2 유전 특성

그림 4에 Ca의 치환량에 따라 기판온도 400[°C]에서 증착하여 600[°C]에서 열처리한 시편의 온도에 따른 정전용량의 변화를 주파수 10[kHz]에서 측정하여 나타내었다. 온도 변화에 따른 정전용량의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(temperature coefficient of capacitance; TCC)는 측정된 정전용량을 이용하여 식 (1)로부터 계산하였다.

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

여기서, TCC: 정전용량의 온도계수[%],

C_{20} : 20[°C]에서의 정전용량[F]

C_t : t [°C]에서의 정전용량[F]

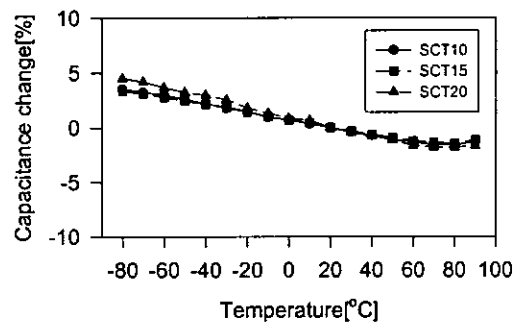


그림 4 온도에 따른 정전용량의 변화

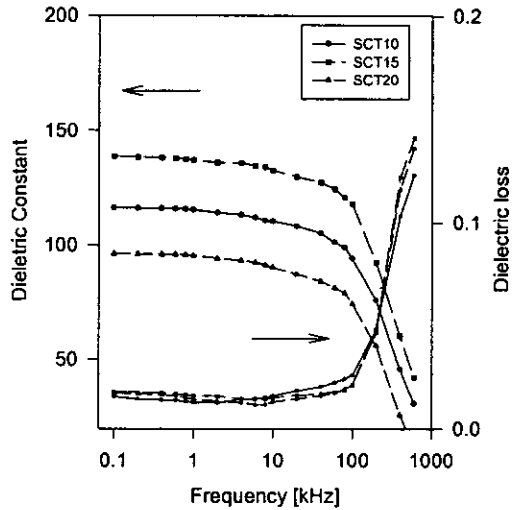
Fig. 4 Capacitance variation with temperature

그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는 $-80 \sim +90$ [°C]의 온도 범위에서 ± 5 [%]이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타내고 있는데, 이것은 약 -160 [°C]이상에서 상유전상(paraelectric phase)을 갖는 순수한 SrTiO_3 는 그 이상 온도에서의 유전상수는 Curie-Weiss법칙에 의하여 온도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 음의 온도계수(negative temperature coefficient)를 가지며, 입계는 온도에 따라 유전상수가 증가하는 양의 온도계수(positive temperature coefficient)를 갖기 때문에 이 두 성질의 보상효과에 의해서 온도특성이 안정해지는 것으로 생각된다.[8] 본 연구에서 Sr의 일부를 Ca로 치환시키므로써 안정된 온도특성을 얻을 수 있는 것은 치환시킨 CaCO_3 가 큐리온도 부근의 피크를 낮추는데 기인한 것으로 생각된다.[9]

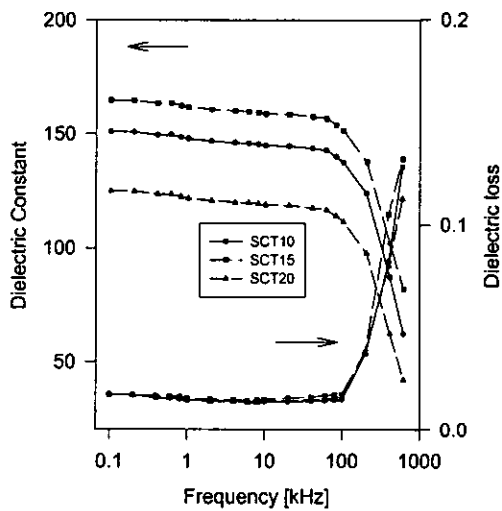
그림 5는 유전상수의 주파수 특성을 나타낸 것이며, 그림 5(a)는 주파수 증가에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 상온에서 측정된 값들을 나타낸 것이다. 주파수가 0.1 [kHz]로부터 증가됨에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가 200 [kHz] 이상일 때 급격히 감소한다. 또한, 0.1~200 [kHz] 범위의 주파수에서는 유전손실값이 0.02 이하로 조성의 변화에 따라 커다란 차이를 보이지 않으나, 200 [kHz] 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 매우 커지는 경향을 나타내었다. 유전체 세라믹 박막에서 주파수 특성의 주원인

은 서로 다른 유전층에서의 유전완화(dielectric relaxation)에 의한 것으로 설명할 수 있으며, 반도체와 산화층으로 구성된 세라믹 박막에서 완화주파수는 다음과 같이 반도체부의 비저항(ρ)과 저주파(kHz)에서의 유전상수(ϵ)의 함수로 나타낼 수 있다. 즉, 반도체부의 비저항이 증가하면 완화주파수는 감소하게 된다.[10]

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



(a) 증착온도 400[°C]



(b) 열처리온도 600[°C]

그림 5 주파수에 따른 SCT 박막의 유전상수 및 유전손실
Fig. 5 Dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films with frequency

그림 5(b)는 600[°C]에서 후속 열처리한 박막의 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. 후속 열처리에 의해서 모든 시편은 유전상수가 증가하였으며, 특히 SCT15의 경우 유전상수의 크기가 137에서 158로 증가됨을 확인할 수 있었다. 또한, 그림 5(b)는 그림 5(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[°C]의 후속 열처리에 의해서 박막의 결정 성장이 촉진되어 안정한 구조를 이루기 때문으로 생각된다.

3-3 전압-전류 특성

SCT15 박막의 각 증착온도에 따른 전압-전류특성을 측정하여 그림 6에 나타내었고, 누설전류는 전체적으로 작은 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다. 전계가 0.8 [MV/cm] 이하에서는 전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하며, 그 이상의 전계에서의 전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르고 있음을 알 수 있었다. 또한, 증착온도가 증가함에 따라 전류는 급격히 증가됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 증착온도가 낮을수록 산소 공공의 발생이 적고, 전극과 증착된 박막사이에 상호 확산에 의한 전기적인 도너(electrical donor)의 원인이 되는 불순물의 유입이 적어지기 때문으로 여겨진다.[11] 반대로, 증착온도가 높을수록 산소에 의한 공공이 많아지고 열적 스트레스에 의한 결함(defect)들이 더 발생하는 것으로 사료된다. 따라서, 박막의 누설 전류는 전체적으로 증착온도가 증가함에 따라 커지는 것으로 생각된다.[12,13]

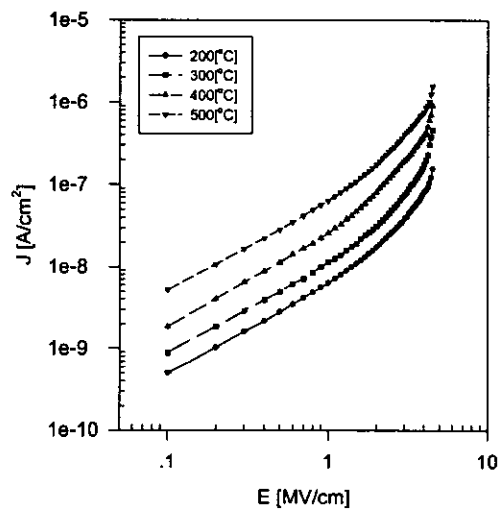


그림 6 증착온도에 따른 SCT15 박막의 전압-전류 특성
Fig. 6 V-I characteristics of SCT15 thin films with deposition temperature

4. 결 론

(Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(0.1 ≤ x ≤ 0.2) 박막을 RF 스퍼터링법으로 제조하여 미세구조 및 특성을 측정 한 결과는 다음과 같다.

(1) 기판온도가 증가되면서 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알 수 있었으며, 기판온도 400[°C]이상에서 결정립이 크게 성장되고 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었다.

(2) 400[°C]으로 증착하여 600[°C]로 후속열처리시, 결정 성장의 촉진과 함께 유전특성의 향상을 확인할 수 있었다.

(3) Ca 치환량에 따른 유전상수는 15 [mol%]에서 가장 우수한 유전특성을 얻을 수 있었고, 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200 [kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.

(4) 온도에 따른 정전용량의 변화율은 -80~+90[°C] 온도 범위에서 ±5[%] 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.

(5) 전압-전류 특성을 측정 한 결과 증착온도가 상승함에 따라 누설전류도 증가하였으며, 전계가 0.8 [MV/cm] 이하에서는 전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하다가 그 이상의 전계에서의 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르고 있음을 알 수 있었다.

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, no. 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, no. 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, no. 12, pp.5826-5832, 1989.

[4] Mustafa A. Mohammed, D. Vernon Morgan, "Tantalum Oxide Films for Monolithic capacitor Application", Thin Solid Films, vol. 176, pp.45-53, 1989.

[5] Shigeaki Zaima, Takeshi Furuta, Yukio Yasuda "Preparation and Properties of Films by LPCVD for ULSI Application", J. Electrochem. Soc. vol. 137, no. 4, pp.1297-1299, 1990.

[6] Yoshio ABE, Midori KAWAMURA, and Katsutaka SASAKI, "Dielectric Properties of SrTiO₃ Capacitor Using TiN Bottom Electrode and Effects of SrTiO₃ Film Thickness", J. Appl. Phys. vol. 36, pp.5175-5178, 1997.

[7] 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 Films, vol. 176, pp.227-246, 1989.

[8] H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO₃ at Low Temperatures", J. Phys. Chem. Solids, vol. 11, pp.274, 1959.

[9] R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the properties of SrTiO₃ Boundary Layer Capacitor", Advances in Ceramics, vol. 1, pp.272-281, 1981.

[10] Shigeru waku et al., "Classification and Dielectrics of the Boundary Layer Ceramic Dielectrics", Rev. Elect. Commun. Lab., vol. 19, pp.665-679, 1971.

[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] Kuniaki Koyama, Toshiyuki Sakuma, and Shintaro Yamamichi, "A STACKED CAPACITOR WITH (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ FOR 256M DRAM" IEDM 91, pp.823-826.

[13] Tae Song Kim, Chong Hee Kim, and Myung Hwan Oh, "Electrical properties of radio frequency magnetron-sputtered (BaSr)TiO₃ thin films on indium tin oxide-coated glass substrate" J. Vac. Sci. Technol. A vol. 12, no. 2, pp.529-532. 994.

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



이준웅 (李準雄)

1940년 10월 24일 생. 1964년 한양대 전기공학과 졸업. 1970년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1979년 프랑스 국립 Montpellier 대학원 졸업(공학박).
Tel : 02-940-5144, Fax : 02-940-5602
E-mail : joonung@daisy.kwangwoon.ac.kr