

SrTiO₃ 세라믹 박막의 Ca 치환량에 따른 특성

論文
54C-9-2

Properties with Ca Substitutional Contents of SrTiO₃ Ceramic Thin Film

金 鎮 士[†] · 吳 容 喆^{*} · 曺 春 男^{**} · 申 喆 基^{**} · 宋 敏 鍾^{***} · 崔 雲 植[§] · 朴 敏 淳^{§§} · 金 忠 煥^{§§§}
(Jin-Sa Kim · Yong-Cheol Oh · Choon-Nam Cho · Cheol-Gi Shin · Min-Jong Song ·
Woon-Shik Choi · Min-Sun Pak · Chung-Hyeok Kim)

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 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 ±4[%] 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].

Key Words : Substitutional Contents, Deposition Rate, Dielectric Constant, Dielectric Relaxation

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.[1,2] 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 있어서서도 미세화에 의한 고집적화가 촉진되고 있다. 또한 DRAM 을 구성하는 캐페시터의 충전용량을 증가시키기 위해서는 유전박막의 두께 감소, 캐페시터 면적의 증가 그리고 고유전율 재료의 도입이 이루어져야 한다.[3]

이런 고유전율 절연막으로 사용될 수 있는 고유전체 재료로는 TiO₂, Ta₂O₅, BaTiO₃, SrTiO₃, BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃),

PbTiO₃ 등이 있다. 이중에서도 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.

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

2. 실 험

2.1 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 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 타겟을 제조하였으며, RF 스퍼터링법을 이용하여 박막을 증착하였고, 표 1는 본 실험에 사용된 박막의 종류를 나타내었다.

표 1 박막의 종류

Table 1 Kinds of thin film

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

본 실험에 사용된 기판은 SiO₂-4000[Å], TiN-2000[Å], Pt-2000[Å] 등의 사양을 가진 실리콘 웨이퍼이다. 기판을 10×10[mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면

† 교신저자, 正會員 : 光云大 電氣工學科 · 工博

E-mail : jinsa@emlab2.kwangwoon.ac.kr

* 正會員 : 光云大 電氣工學科 · 工博

** 正會員 : 光云大 電氣工學科 · 博士課程

*** 正會員 : 光州保健大學 醫療情報工學科 · 教授 · 工博

§ 正會員 : 大佛大 電氣工學科 · 教授 · 工博

§§ 正會員 : 光云大 教養學部 · 教授 · 工博

§§§ 正會員 : 光云大 電氣工學科 · 教授 · 工博

接受日字 : 2005年 6月 18日

最終完了 : 2005年 7月 25日

에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 2에 증착된 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 증착된 박막을 전기로(furnace)에서 600[°C]로 30분 동안 열처리(annealing) 하였으며, 상부전극(top electrode)은 스퍼터링 법을 이용하여 직경 1[mm]의 크기로 백금(Pt)을 2000[Å]의 두께로 증착하여 사용하였다.

2.2 측정

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-선 회절분석법(XRD)을 이용하여 분석하였다. 증착된 박막의 유전상수 변화는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -80~90[°C], 10[kHz], 1[V_{rms}]에서 측정하였고, 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였다. 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 1[V_{rms}], 0.1~1000[kHz]의 주파수 범위에서 유전상수 및 유전손실을 측정하였다.

표 2 SCT 박막의 스퍼터링 조건

Table 2 Sputtering conditions of SCT thin film

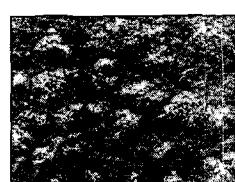
Target(2inch)	SCT
Substrate	P-type Pt/TiN/SiO ₂ /Si(100)
Base pressure	5 × 10 ⁻⁶ [Torr]
Working pressure	2 × 10 ⁻² [Torr]
RF power	100 ~ 160 [W]
Substrate temperature	200 ~ 500 [°C]
Ar/O ₂	50/50 ~ 90/10
Deposition time	80 [min]

3. 실험결과 및 고찰

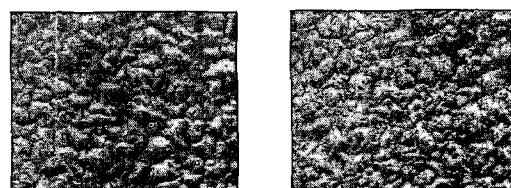
그림 1은 Ar/O₂비가 80/20, RF power 140[W], 기판온도(200~500[°C])에서 증착된 SCT15 박막의 미세구조를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 시편이 매우 미세하고 치밀한 결정립(grain)을 이루고 있고, 기판온도가 증가되면서 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알 수 있었으며, 기판온도 400[°C]이상에서 결정립이 크게 성장되고 뚜렷 해짐을 관찰할 수 있었다. 이것으로부터 기판온도 400[°C]가 SCT 시편의 결정립 성장이 활성화되는 온도임을 알 수 있었다.[4] 그림 1(e)은 기판온도 400[°C]에서 증착된 시편의 단면이며, 이것은 ellipsometer로 측정된 SCT 박막의 두께와 거의 일치함을 확인할 수 있었다.



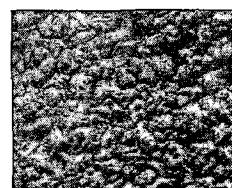
(a) 200[°C]



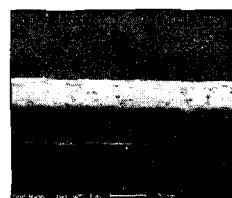
(b) 300[°C]



(c) 400[°C]



(d) 500[°C]



(e) 400[°C] 단면

그림 1 SCT15 박막의 전자현미경 사진

Fig. 1 SEM of SCT15 thin films

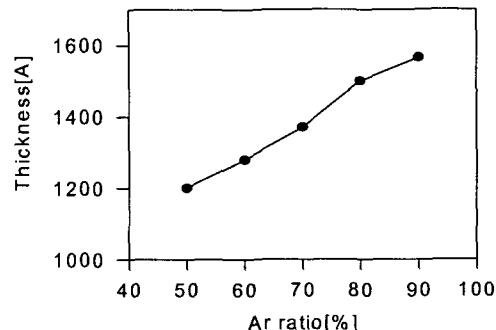


그림 2 Ar/O₂비에 따른 SCT15 박막의 두께

Fig. 2 Thickness of SCT15 thin films with Ar/O₂ ratio

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[5], Ar/O₂비가 80/20에서 가장 큰 증가폭을 나타내었다. 이것은 SCT15 박막이 80/20에서 가장 안정된 분압비임을 알 수 있었으며, 증착된 박막의 두께는 약 1500[Å]이었다.[6]

그림 3에서는 Ar/O₂비가 80/20, 기판온도 400[°C]에서 증착된 SCT15 박막의 RF power에 따른 증착률의 변화를 나타내었다. RF power가 증가함에 따라 증착률이 증가됨을 알 수 있었으며, RF power가 140[W]에서 가장 큰 증가폭을 나타내었다. 이것은 SCT15 박막에 있어 140[W]가 가장 안정된 RF power라 사료된다.[6] 이 때 SCT15 박막의 증착률은 18.75[Å/min]를 나타내었고, 80분 동안 증착된 SCT15 박막의 두께는 약 1500[Å]이었다.

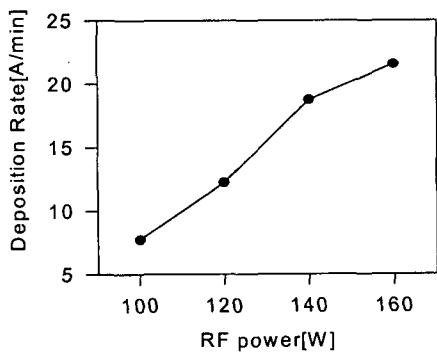


그림 3 RF power에 따른 SCT15 박막의 증착률
Fig. 3 Deposition rate of SCT15 thin films with RF power

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, 700[°C] 이상에서는 결정립의 크기가 조대하게 성장하고 박막의 여러곳에서 미세크랙이 관찰되었으며 단위체적당 결정립의 수가 감소하여 유전율이 낮아지는 것으로 생각된다. 이러한 미세 크랙은 SrTiO₃와 Si의 열팽창 계수가 각각 9.4×10^{-6} [°C⁻¹]와 2.6×10^{-6} [°C⁻¹]으로 차이가 크기 때문에 박막이 고온에서 상온으로 냉각될 때 열팽창 계수 차이에 의한 스트레스(stress)가 야기되어 박막내에 미세크랙을 야기시키는 것으로 사료된다.[7]

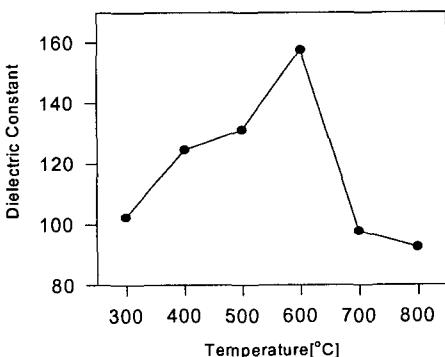
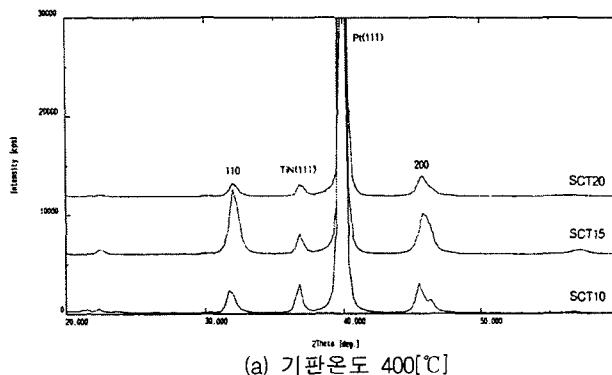


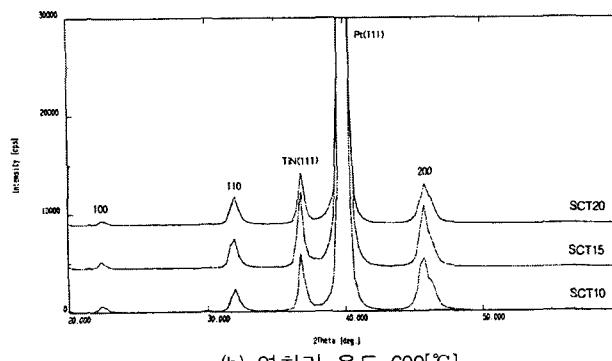
그림 4 SCT15 박막의 열처리온도에 따른 유전상수
Fig. 4 Dielectric constant with annealing temperature of SCT15 thin film

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. 이러한 박막의 결정성의 변화는 표 2에 나타낸 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 있었다. 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.[8]

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 후속 열처리에 의해서 더욱더 결정화가 촉진되는 것으로 생각된다.



(a) 기판온도 400[°C]



(b) 열처리 온도 600[°C]

그림 5 Ca의 치환량에 따른 SCT 박막의 XRD
Fig. 5 XRD of SCT thin films with substitutional contents of Ca

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. 온도 변화에 따른 정전용량의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수 (Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)는 측정된

정전용량을 이용하여 식 (1)로 부터 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]

그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는 $-80\sim+90$ [°C]의 온도 범위에서 $\pm 4\%$ 이하로 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,[9] 입계는 온도에 따라 유전상수가 증가하는 양의 온도계수(positive temperature coefficient)를 갖기 때문에 이 두성질의 보상효과에 의해서 온도특성이 안정해지는 것으로 생각된다. 본 연구에서 Sr의 일부를 Ca로 치환시키므로써 안정된 온도특성을 얻을 수 있는 것은 치환시킨 $CaCO_3$ 가 큐리온도 부근의 피크를 낮추는데 기인한 것으로 생각된다.[10]

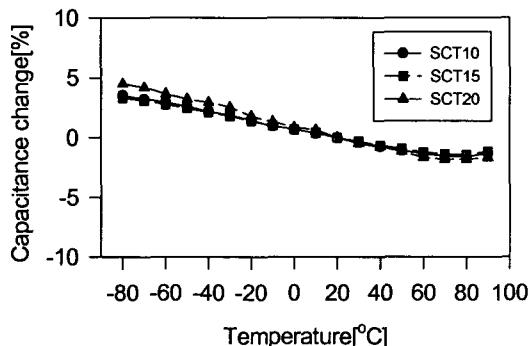


그림 6 SCT 박막의 온도에 따른 정전용량의 변화
Fig. 6 Capacitance variation with temperature of SCT thin films

그림 7는 Ar/O_2 비가 80/20, RF power 140[W], 기판온도 400 [°C]에서 증착하여 600 [°C]에서 열처리한 SCT 박막의 주파수 증가에 따른 유전상수와 유전손실의 측정값들을 나타낸 것이다. 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 치환량은 $15[mol\%]$ 까지라고 생각된다. 이와 같은 현상은 열처리시 시편의 입계에 존재하는 TiO_2 상과 Ca와의 반응이 활발히 진행되어 결정화를 향상시킴으로써 유전상수가 증가하게 되고, Ca의 치환량이 $15[mol\%]$ 를 넘으면 ($SrCa$) TiO_3 산화층의 확산이 급격히 진행되어 유전층의 두께가 증가하면서 유전상수가 감소하게 되는 것으로 생각된다.[11] 또한 주파수가 0.1 [kHz]로부터 증가됨에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가 200 [kHz] 이상일 때 급격히 감소함

을 나타내었고, $0.1\sim200$ [kHz] 범위의 주파수에서는 유전손실 값이 0.02 이하로 치환량에 따라 커다란 차이를 보이지 않으나 200 [kHz] 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 매우 커지는 경향을 나타내었다.[12,13]

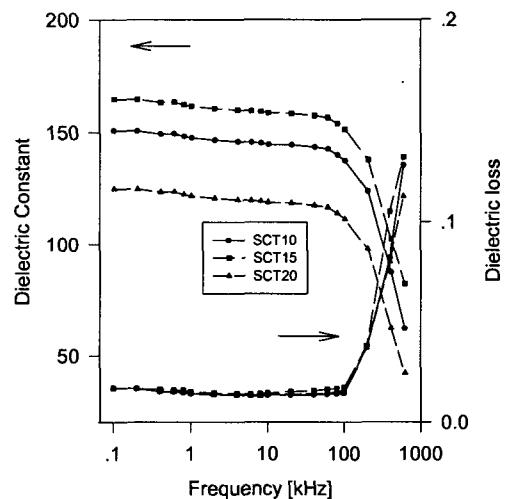


그림 7 주파수에 따른 SCT 박막의 유전상수 및 유전손실
Fig. 7 Dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films with frequency

4. 결 론

본 연구에서는 $SrTiO_3$ 계 박막의 Sr의 일부를 정전용량의 온도 특성면에서 우수한 Ca로 치환시켜 치환량에 따른 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/O_2 비가 $80/20$ 에서 증착된 SCT 박막의 증착률은 18.75 [A/min]이었으며, 80 분 동안 증착한 박막의 두께는 약 1500 [A]이었다.
- (3) 모든 SCT 박막의 온도에 따른 정전용량의 변화율은 $-80\sim+90$ [°C] 온도범위에서 $\pm 4\%$ 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.
- (4) Ca 치환량에 따른 유전상수는 $15[mol\%]$ 에서 가장 우수한 특성을 얻을 수 있었고, 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200 [kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 광운대학교 연구년에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [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] 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] S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka, and N. Shohata, "Preparation of epitaxial ABO_3 Perovskite-type Oxide Thin Films on $a(100)$ $MgAl_2O_4/Si$ Substrate", J. Appl. Phys., Vol.66(12), pp.5826~5832, 1989.
- [4] Yoshio Abe, Midori Kawamura, "Dielectric Properties of $SrTiO_3$ Capacitor Using TiN Bottom Electrode and Effects of $SrTiO_3$ Film Thickness", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, pp.5175~5178, 1997.
- [5] 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.
- [6] Neung-Ho Cho, Seungh-Hee Nam, "Preparation of strontium titanate thin film on Si substrate by radio frequency magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol., A10(1), pp.87~91, 1992.
- [7] 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.
- [8] Z. Surowiak, A. M. Margolin, I. N. Zaharochenko, and S. V. Biryukov, "The Influence of structure on the Piezoelectric properties of $BaTiO_3$ and $(BaSr)TiO_3$ Thin Films with a Diffuse Phase Transition", Thin Solid Films, Vol.176, pp.227~246, 1989.
- [9] H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of $SrTiO_3$ at Low Temperatures", J. Phys. Chem. Solids, Vol.11, p.274, 1959.
- [10] R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the properties of $SrTiO_3$ Boundary Layer Capacitor", Advances in Ceramics, Vol.1, pp.272~281, 1981.
- [11] Yoshitaka Nakano, Masamitsu Watanabe, and Tomoharu Takahashi, "Investigation of interface states in $(Sr,Ca)TiO_{3-x}$ based ceramic", J. Appl. Phys., Vol. 70, No. 3, pp.1539, 1991.
- [12] W. Johnson, L.E. Cross, F.A. Hummel, "Dielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Lons", J. Appl. Phys., Vol. 41, pp.2828~2833, 1970.
- [13] 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.

저 자 소 개



김 진 사 (金 鑑 士)

1967년 6월 22일 생. 1993년 원광대 전기공학과 졸업. 1995년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공박)
Tel : 02-940-5144, Fax : 02-940-5602
E-mail : jinsa@emilab2.kwangwoon.ac.kr



오 용 철 (吳 容 茲)

1970년 3월 5일 생. 1999년 인천대학교 전자공학과 졸업(학사). 2003년 광운대학교 일반대학원 전기공학과 졸업(석사). 2003년 현재 동 대학원 전기공학과 재학.
Tel : 02-940-5144
E-mail : ycoh@hanmail.net



조 춘 남(曹 春 男)

1970년 6월 10일 생. 1998년 동신대 전기전자공학과 졸업(학사). 2000년 광운대 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정
Tel : 02-940-5144
E-mail : choon_nam@hanmail.net



신 철 기(申 基 基)

1966년 5월 15일 생. 1988년 광운대 전기공학과 졸업(학사). 1990년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1997년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공박)
Tel : 02-940-5144



송 민 종 (宋 敏 鍾)

1989 원광대학교 공과대학 전기공학과(공학사). 1991 원광대학교 대학원 전기공학과(공학석사). 1996 홍익대학교 대학원 전기제어공학과(공학박사). 현재 광주보건대학 의료정보공학과 교수
Tel : 062-958-7773
E-mail : smj7773@yahoo.co.kr



최 운 식(崔 雲 植)

1962년 4월 17일 생. 1989년 광운대학교 전기공학과 졸업(학사). 1991년 광운대학교 전기공학과 졸업(석사). 1995년 광운대학교 전기공학과 졸업(박사). 현재 대불대학교 전기전자공학과 부교수

Tel : 061-469-1264

E-mail : cws@mail.daebul.ac.kr



박 민 순(朴 敏 淳)

1968 육군사관학교 졸업. 1974 고려대학교 경영학 석사. 1991 북텍사스 주립대학교 정보과학 박사. 현재 광운대학교 교양학부 교수

Tel : 02-940-5281

E-mail: mspak@kw.ac.kr



김 총 혁 (金 忠 燦)

1959년 9월 27일 생. 1988년 8월 광운대 전기공학과 졸업(석사). 1993년 2월 광운대 전기공학과 졸업(공박). 현재 광운대 전기공학과 교수

Tel : 02-940-5291

E-mail : hyeokkim@daisy.kwangwoon.ac.kr