

## 증착 및 열처리온도에 따른 SCT 박막의 구조적인 특성

김진사<sup>†</sup>

<sup>†</sup>광운대학교 전기공학과

### Structural Properties of SCT Thin Film with Deposition and Annealing Temperature

Jin Sa Kim<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Dept. of Electrical Engineering, KwangWoon University

#### ABSTRACT

The (SrCa)TiO<sub>3</sub>(SCT) thin films were deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si) using RF sputtering method according to the deposition condition. The crystallinity of SCT thin films were increased with increase of deposition temperature in the temperature range of 100~500[°C]. The optimum conditions of RF power and Ar/O<sub>2</sub> ratio were 140[W] and 80/20, respectively. Deposition rate of SCT thin films was about 18.75[Å/min] at the optimum condition. The composition of SCT thin films deposited on Si substrate is close to stoichiometry (1.081 in A/B ratio). The maximum dielectric constant of SCT thin film was obtained by annealing at 600[°C].

**Key Words :** Thin Film, Annealing, Deposition Temperature, Dielectric Constant

## 1. 서 론

반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기전자 회로 소자의 소형화가 빠르게 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 박막 기술은 전기전자재료 뿐만 아니라 새로운 비정질재료, 유전재료, 센서재료, 복합재료 등의 기계, 항공 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].

또한 반도체 기술의 향상으로 소자의 고집적화가 이루어지고 반도체 기술을 대표하는 DRAM 소자에 있어서도 미세화에 의한 고집적화가 촉진되고 있으며 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<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BST(Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>), PbTiO<sub>3</sub> 등이 있다. 이 중에서도 SrTiO<sub>3</sub>는 상온에서 입방정 페로브스카이트 구조로 매우 높은 유전율을 가지며, 낮은 유전체 전이온도를 갖기 때문에 정전용량의 온도에 따른 변화가 적다[3,4]. 또한 안정된 조성의 박막을 제조하기가 비교적 용이하므로 차세대 유전 박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다.

따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF 스퍼터링법을 이용하여 실리콘 웨이퍼 위에 (SrCa)TiO<sub>3</sub>(SCT) 박막을 증착하여 미세구조 및 구조적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실 험

### 2.1. SCT 박막 제조

본 연구에서는 구조적인 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO<sub>3</sub>계 세라믹 (Sr<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>)TiO<sub>3</sub>(SCT)를 RF 스퍼터링법을 이용하여 증착 온도에 따라 SCT 박

<sup>†</sup>E-mail : kkjinsa@hanmail.net

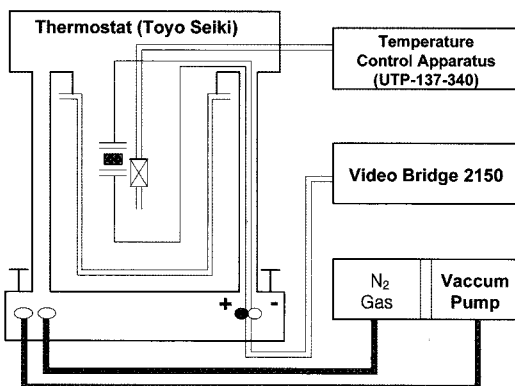
**Table 1.** Sputtering conditions of SCT thin films

Target(2inch)	SCT
Substrate	P-type Pt/TiN/SiO <sub>2</sub> /Si(100)
Base pressure	5×10 <sup>-6</sup> [Torr]
Working pressure	2×10 <sup>-2</sup> [Torr]
RF power	100~160 [W]
Ar/O <sub>2</sub>	50/50~90/10
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

막으로 제조하였다. 박막 제조시 Ar/O<sub>2</sub>비와 RF power 등의 조건을 변화시켜 최적 증착조건을 조사하였고, 제조된 박막은 전기로(furnace)에서 300~800[°C]로 30분 동안 열처리(annealing) 하였다. 실험에 사용된 기판은 P-type Pt/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며, 사양은 SiO<sub>2</sub>-4000[Å], TiN-2000[Å], Pt-2000[Å] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm<sup>2</sup>]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 1에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타 내었다. 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 1[mm]로 백금(Pt)을 2000[Å]의 두께로 증착하여 사용하였다.

## 2.2. 측정

증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 열처리온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였다. 시편의 두께는 ellipso-

**Fig. 1.** Measurement apparatus of dielectric constant.

meter (GAERT NER, L116C)를 사용하여 측정하였으며, 대략 1500[Å]이었다. 열처리된 시편의 유전상수 (Dielectric Constant)는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -80~90[°C]에서 유전상수를 측정하였다.

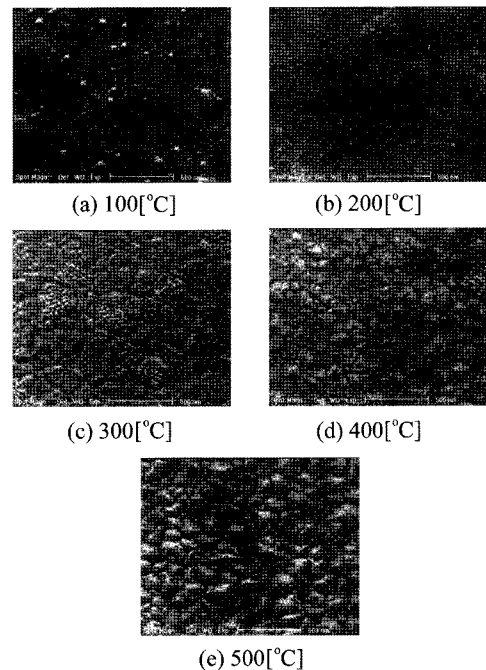
유전상수의 측정장치에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 RF power 140[W], Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20 및 기판온도(100~500[°C])에 따른 SCT 박막의 미세 구조를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 시편이 매우 미세하고 치밀한 결정립 (grain)을 이루고 있었다. 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 있었다[5].

Fig. 3은 RF power 140[W], Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20 및 기판온도(100~500[°C])를 변화시키면서 제조한 SCT 박막의 XRD 형태를 나타내었다.

기판온도에 따라 XRD 피크의 커다란 변화는 관찰할 수 없었으며, XRD 피크의 상대적 세기를 볼 때 박

**Fig. 2.** SEM of SCT thin films with substrate temperature.

막의 결정성은 기판온도가 증가함에 따라 배향성이 같은 방향으로 향상되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 증착온도가 증가할수록 증착되는 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 활성화 에너지가 증가되어 결정화가 증가되기 때문이다[6]. 또한 기판온도 400 [°C] 이상에서 (110) 피크가 300[°C]에 비해서 크게 성장되고, (200)피크는 증착온도가 증가함에 따라 단일상으로 성장함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 RF power 140[W], Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20 및 실온에서 증착한 박막을 열처리온도 300[°C]~800[°C]에서 각각 30분 동안 열처리하여 관찰한 XRD 피크이다. 열처리온도 600[°C]까지는 커다란 변화없이 열처리온도가 증가할수록 박막의 결정성이 약간씩 성장됨을 확인할 수 있었지만, 700[°C]이상에서는 갑자기 (110) (200) 배향이 없어지고 (111) 배향도 아주 약해짐을 알 수 있었다. 이것은 SrTiO<sub>3</sub> 박막과 Si의 열팽창 계수의 차이로 인해 고온에서 열처리시 스트레스가 야기되어 결정성이 분산되기 때문인 것으로 생각된다[7]. 따라서 열처리온도를 600[°C]로 하였을 때 가장 안정하게 성장됨을 확인할 수 있었다.

RF sputtering법으로 제조한 SCT 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하였으며, 분석 결

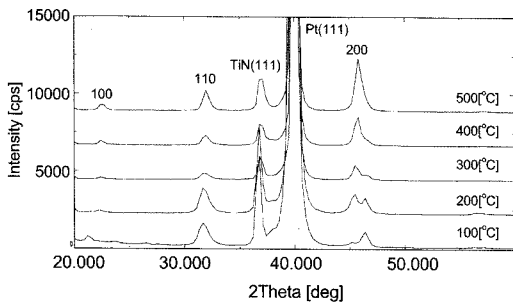
과는 표 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 시편에서 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 화학량론비로부터 약간 벗어남을 보이고 있다. 이러한 Ti의 결핍조성은 스퍼터링에 의해 증착이 진행되는 동안에 Ti의 낮은 집착계수 (sticking coefficient)와 선택적인 재스퍼터링 (resputtering) 효과에 의해서 발생된 것으로 사료된다 [8]. 그러나 A/B의 비가 1.081로 거의 화학량론적임을 나타내었다.

Fig. 5는 RF power 140[W]에서 증착된 SCT 박막의 Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 두께 변화를 나타내었다. Ar 가스의 분압비가 증가함에 따라 SCT 박막의 두께는 증가되었으며, 이것은 스퍼터링 가스인 Ar의 양이 증가함에 따라 스퍼터링되는 분자의 수가 증가되기 때문이라 생각되며[9], Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20에서 증착된 박막의 두께는 약 1500[Å] 이었다.

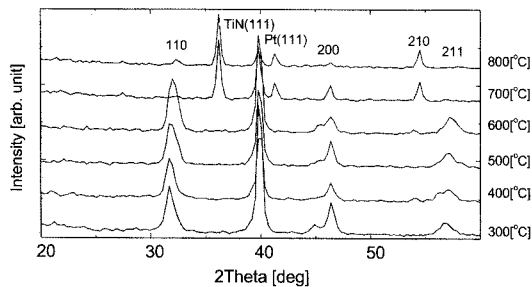
Fig. 6은 Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20에서 증착된 SCT 박막의

**Table 2.** The composition of SCT thin film

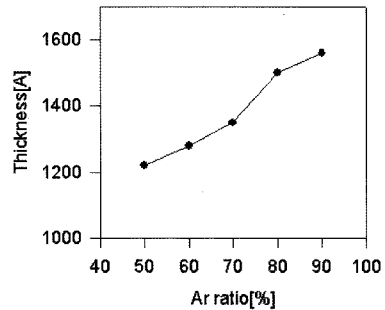
A-site		B-site (Ti)	A/B ratio (Sr+Ca)/Ti
Sr	Ca		
12.179	1.536	12.688	1.081



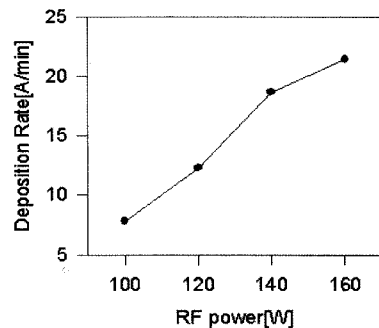
**Fig. 3.** X-ray diffraction of SCT thin film with substrate temperature.



**Fig. 4.** X-ray diffraction of SCT thin film with annealing temperature.



**Fig. 5.** Thickness of SCT thin films with Ar/O<sub>2</sub> ratio.



**Fig. 6.** Deposition rate of SCT thin films with RF power.

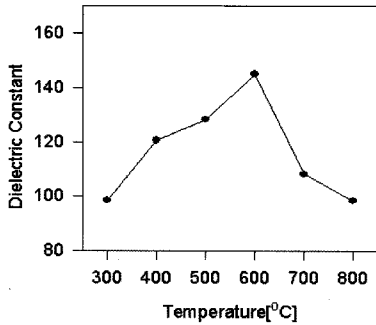


Fig. 7. Dielectric constant with annealing Temperature.

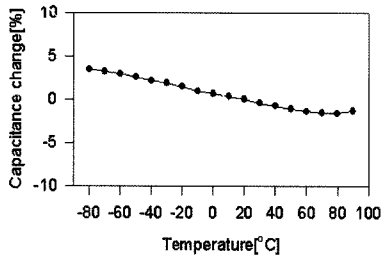


Fig. 8. Capacitance variation with temperature

RF power에 따른 증착률의 변화를 나타내었다. RF power가 증가함에 따라 증착률은 증가됨을 알 수 있었으며, RF power가 140[W]에서 가장 큰 증가폭을 나타내었다[9]. 이 때 SCT 박막의 증착률은 18.75[Å/min]를 나타내었다.

Fig. 7은 SCT 박막을 300~800[°C]에서 각각 열처리하여 측정된 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 유전율은 600[°C]에서 최대값(약 146)을 가지며 700[°C], 800[°C]에서 갑자기 큰 폭으로 떨어짐을 알 수 있었다. 이것은 박막내에 존재하던 비정질구조가 후속 열처리에 의해서 결정화되고 결정립의 크기도 열처리에 의해서 증가되기 때문이다. 따라서 열처리 온도가 600[°C]까지는 유전상수가 증가를 나타내지만 700[°C] 이상에서는 결정립의 크기가 조대하게 성장하여 단위체적당 결정립의 수가 감소하여 유전율이 낮아지는 것으로 생각되며[10], XRD 분석결과에서도 700[°C] 이상에서 배향성이 사라지거나 약해짐으로부터 알 수 있다.

Fig. 8은 600[°C]에서 열처리한 SCT 박막의 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타내었다.

정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서 ±4[%]이하의 대단히 양호한 값을 나타내고 있는데 이것은 약 -160[°C]이상에서 상유전상(paraelectric phase)을 갖는 순수한 SrTiO<sub>3</sub>는 그 이상 온도에서의 유전상

수는 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[11,12].

따라서 본 연구에서 Sr의 일부를 Ca로 치환시키므로써 안정된 온도특성을 얻을 수 있는 것은 치환시킨 CaCO<sub>3</sub>가 큐리온도 부근의 피크를 낮추는데 기인한 것으로 생각된다. 이와 같이 유전율의 피크점이 상당히 완만하게 변화하고 있음을 볼 수 있는데 Gubkin등은 Curie 영역의 광범위한 분포는 조성의 불규칙, 부결자 내의 양이온의 무질서한 분포 등에 의한다고 보고 하였다[13].

#### 4. 결 론

기판온도가 증가되면서 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알 수 있었으며, 기판온도 400[°C] 이상에서 결정립이 크게 성장되고 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었다. 박막의 결정성은 기판온도가 증가함에 따라 배향성이 같은 방향으로 항상 되었음을 확인할 수 있었으며, 열처리온도 600[°C]에서 가장 안정한 구조로 성장됨을 알 수 있었다.

정량분석결과 A/B의 구성비가 1.081로 거의 화학량론비적임을 알 수 있었고, 최적 증착조건은 RF power 140[W], Ar/O<sub>2</sub>비가 80/20임을 확인할 수 있었으며, 이 경우 증착률은 18.75[Å/min]이었다. 온도에 따른 정전용량의 변화는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서 ±4[%]이하의 값을 얻을 수 있었다.

#### 참고문헌

1. SUSUMU NISHIGAKI, KANJI MURANO, and AKIO OHKOSHI, "Dielectric Properties of Ceramics in the system (Sr<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.25</sub>)TiO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub> and Their Applications in a High-Voltage Capacitor", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65(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(3), pp.355-358, 1982.
3. S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka, and N. Shohata, "Preparation of epitaxial ABO<sub>3</sub> Perovskite-type Oxide Thin Films on a(100) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Si Substrate", J. Appl. Phys., Vol.66(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. Yoshio ABE, Midori KAWAMURA, and Katsutaka SASAKI, "Dielectric Properties of SrTiO<sub>3</sub> Capacitor Using TiN Bottom Electrode and Effects of SrTiO<sub>3</sub> Film Thickness", J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 5175-5178, 1997.
6. J. S. Kim, C. N. Cho, C. G. Shin and C. H. Kim, "Microstructure and Properties of SCT Thin Film by RF Sputtering Method", ICPADM June 1-5, pp. 1100-1103, 2003.
7. S. B. Desu, "Stresses in Ferroelectric Thin Films", MRS Symposium Proceeding, Vol. 200, pp. 199. 1990.
8. O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata and T. Kawai, "Dependence of dielectric and ferroelectric behaviors on growth orientation in epitaxial BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattices", Vacuum, Vol.66, Issues (3-4), pp. 397-401, 2002.
9. J. S. Kim, Y. C. Oh, C. W. S. Choi, M. J. Song and C. H. Kim, "Fabrication and Dielectric Properties of SCT Thin Film by RF Sputtering Method", ISEIM June 5-9, pp.600-603, 2005.
10. Neung-Ho Cho, Seunf-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.
11. ニュ-ケラスシリ-ス 編集委員會 編, "半導體 セラミクスとその應用", ニュケラス ⑦, 學獻社, pp. 222-227, 1990.
12. J. M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Gordon and Breach Science Publishers, pp. 202-209, 1985.
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.