

SCT 박막의 미세구조 및 특성에 관한 연구

소병문[†] · 방준호* · 김진사**

[†]익산대학 전기과, *익산대학 전기과, **광운대학교 전기공학과

A Study on the Microstructure and Properties of SCT Thin Film

Byung Moon So[†], Jun Ho Bang* and Jin Sa Kim**

[†]*Dept. of Electrical Engineering, Iksan National College

**Dept. of Electrical Engineering, Kwang Woon University

ABSTRACT

The $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (SCT) thin film are deposited on Pt-coated electrode (Pt/TiN/SiO₂/Si) using RF sputtering method. The maximum dielectric constant of SCT thin film is obtained by annealing at 600[°C]. The temperature properties of the dielectric loss have a value within 0.02 in temperature ranges of -80 ~ +90[°C]. The capacitance characteristics had a stable value within ± 4 [%]. The drastic decrease of dielectric constant and increase of dielectric loss in SCT thin films is observed above 200[kHz].

Key Words : Thin Film, Annealing, Dielectric Constant, Dielectric loss

1. 서 론

최근에 전기·전자회로 소자의 소형화가 빠르게 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 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]. 근래에는 반도체 기술의 향상으로 소자의 고집적화가 이루어지고 있으며 반도체 기술을 대표하는 DRAM 소자에 있어서도 미세화에 의한 고집적화가 촉진되고 있다. 또한 DRAM 동작전압이 점차 낮아짐에 따라 필요한 충전용량을 증가시키기 위해서는 유전박막의 두께 감소, 캐패시터 면적의 증가 그리고 고유전율 재료의 도입이 이루어져야 한다. 캐패시터 면적을 증가시키는 방법으로 트랜지스터와 캐패시터를 3차원적으로 공간상에 배치하면 평면 배치에 비해 각소자의 면적을 넓게 확보할 수 있다. 4Mbit이상의 DRAM에서는 캐패시터 구조가 트렌치(trench) 또는 스택(stack)형 등의 셀 구조로 형성되며, 64 Mbit과 256 Mbit 이상에서는 종래의 이들 구조보다 더 복잡한 구조가 요구되고 있다[2,3]. 그러나 새로운 구조를

갖는 셀은 실제 양산에 있어서는 재현성, 신뢰성 및 제조 단가 등의 문제가 심각해진다. 또한 충전 용량을 늘리는 또 다른 방법은 고유전율의 유전체 박막을 사용하는 것이며, 이를 사용함으로써 셀(cell)구조 및 공정을 간소화할 수 있어서 최근에 이 분야에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이런 고유전율 절연막으로 사용될 수 있는 고유전체 재료로는 Ta₂O₅, BaTiO₃, SrTiO₃, BST(B_{1-x}Sr_xTiO₃), PbTiO₃ 등이 있다[4,5]. 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[6].

따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 양질의 막을 얻을 수 있는 RF 스퍼터링법을 이용하여 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$)박막의 열처리 온도에 따른 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실 험

2.1. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (SCT)박막 제조

본 연구에서는 구조적 및 전기적 특성이 안정하고

[†]E-mail : bysom@iksan.ac.kr

Table 1. Kinds of thin films

| Sr : Ca | Notation |
|-------------|----------|
| 0.9 : 0.1 | SCT10 |
| 0.85 : 0.15 | SCT15 |
| 0.8 : 0.2 | SCT20 |

Table 2. Sputtering conditions of SCT thin films

| Target (2inch) | SCT10, SCT15, SCT20 |
|---------------------------|--|
| Substrate | P-type Pt/TiN/SiO ₂ /Si(100) |
| Base Pressure | 5×10 ⁻⁶ [Torr] |
| Working Pressure | 2×10 ⁻² [Torr] |
| RF power | Ar(80%) : O ₂ (20%) |
| Target-Substrate distance | 45 [mm] |
| Deposition time | 80 [min] |

우수한 것으로 알려진 SrTiO₃계 세라믹 박막을 제조하기 위하여 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(0.1≤x≤0.2)으로 조성된 타겟을 제조하였으며, Table 1은 본 실험에 사용된 박막의 종류를 나타내었다.

본 실험에 사용된 기판은 비저항값 1.5~3[Ωcm]인 P-type Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며 사양은 SiO₂-4000[Å], TiN-2000[Å], Pt-2000[Å] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm²]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표2에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 증착된 박막을 전기로(furnace)에서 300~800[°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 사용 하였다

2.2. 측정

열처리하여 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 이용하였다. 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며, 대략 1500[Å] 이었다. 또한 열처리된 시편의 유전상수(Dielectric Constant)는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 150-200[°C]에서 정전용량을 측정하여 계산하였다. 이 때 유전상수의 측정장치에 대한 개략도를

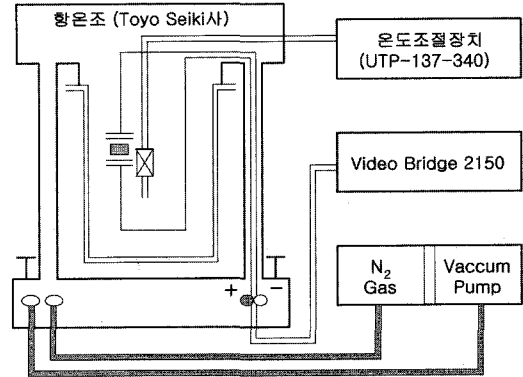
**Fig. 1.** Measurement apparatus of dielectric constant.

Fig. 1에 나타내었다. 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 1[Vrms], 0.11000[kHz]의 주파수 범위에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 SCT15 박막을 실온에서 증착 후, 열처리온도(300~800[°C])에서 각각 30분 동안 열처리하여 관찰한 미세구조를 나타낸 것이며, 열처리온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 점차 성장됨을 알 수 있었다. 특히 열처리온도 700[°C] 이상에서는 입자의 크기가 최대로 성장되었으며 박막의 여러곳을 관찰한 결과 미세 크랙(micro crack)이 발견되었다. 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 열처리된 박막이 고온에서 상온으로 냉각될 때 열팽창 계수 차이에 의한 스트레스(stress)가 야기되어 박막내에 미세 크랙을 야기시키는 것으로 사료된다[7]. 따라서 박막의 최적 열처리 조건은 600[°C]임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 실온에서 증착한 SCT15 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 SrTiO₃ 박막과 Si의 열팽창계수의 차이로 인해 고온에서 열처리시 스트레스가 야기되어 결정성이 분산되기 때문인 것으로 생각된다[8]. 따라서 열처리온도를 600[°C]로 하였을 때 가장 안정하게 성장됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 SCT15 박막을 300~800[°C]에서 각각 열처

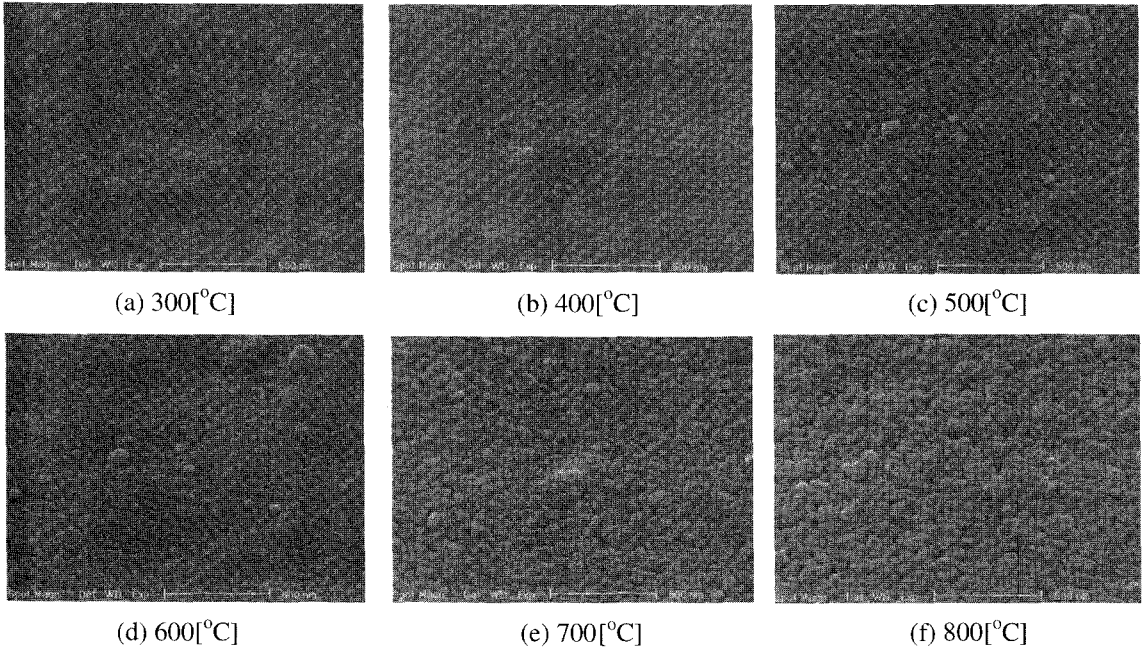


Fig. 2. SEM of SCT15 thin films with annealing temperature.

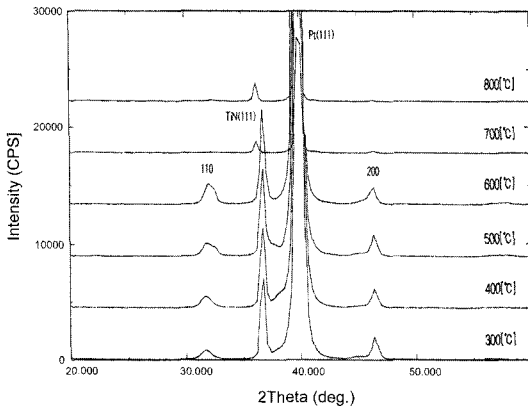


Fig. 3. X-ray diffraction of SCT15 thin film with annealing temperature.

리하여 주파수 10[kHz]와 실온에서 측정하여 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 유전율은 600[°C]에서 최대값을 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[9]. 이러한 결과는 XRD 분석과 SEM 사진의 결과에서도 확인할 수 있었다. 따라서 열처리 온도가 600[°C]까지는 유전상수가 증가를 나타내

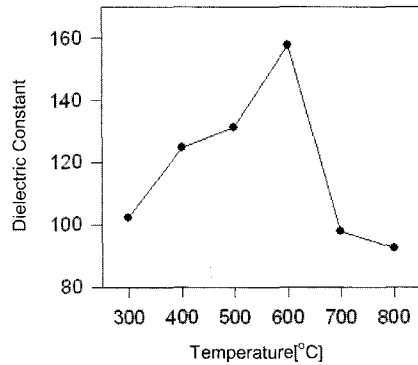


Fig. 4. Dielectric constant with annealing temperature of SCT15 thin film.

지만 700[°C] 이상에서는 결정립의 크기가 조대하게 성장하고 박막의 여러곳에서 미세크랙이 관찰되므로 단위 체적당 결정립의 수가 감소하여 유전율이 낮아지는 것으로 생각되며, XRD 분석결과에서도 알 수 있듯이 700[°C] 이상에서 배향성이 사라지거나 약해짐으로 부터 알 수 있다.

Fig. 5는 SCT 박막의 Ca의 치환량에 따른 유전상수 및 유전손실의 온도특성을 주파수 10[kHz], 1[Vrms]에서 측정하여 나타내었다. 모든 시편은 600[°C]에서 열처리 한 것으로 Ca의 치환량이 증가함에 따라 Ca=15[mol%]까지는 약간 증가를 나타내다가 그 이상 치환되면 유전

상수가 급격히 감소하는 것으로 보아 양호한 특성을 얻을 수 있는 Ca의 치환 한계는 15[mol%] 까지라고 생각된다. 또한 각 시편의 유전손실에 대한 온도특성으로부터 -80[°C]이하 그리고 +90[°C]이상에서 유전손실이 약간 증가하고 있음을 알 수 있다. 유전손실을 나타내는 원인은 여러 가지가 있으나 다결정 구조를 갖는 세라믹 박막에 있어서는 내부변형력과 같은 결정의 불안정성, 불순물, 격자결함 및 석출물 등을 들 수 있다[10].

따라서 본 연구에 사용된 시편에 있어서도 저온부의 유전손실이 증가하는 원인으로는 상전이에 따른 결정구조의 불안정성이나 조성의 불균일성에 기인한 불순물등에 의한 것으로 생각된다. 또한 +90[°C] 이상의 온도에서는 측정온도가 높아짐에 따라 유전상수와 유전손실값이 커짐을 알 수 있는데 이는 열처리시 형성되는 산화층이 온도가 높아짐에 따라 저항이 감소하게 되어 손실계수가 증가하므로 실효 유전층의 두께를 감소시키는 결과를 초래하여 유전상수가 증가하게 된다고 생각된다[11,12].

Fig. 6에 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[%]이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타내고 있는데 이것은 약 -160[°C] 이상에서 상유전상(paraelectric phase)을 갖는 순수한 SrTiO₃는 그 이상 온도에서의 유전상수는 Curie-Weiss법칙에 의하여 온도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 음의 온도계수(negative temperature coefficient)를 가지며[12], 임계는 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 CaCO₃가 큐리온도 부근의 피이크를 낮추는데 기인한

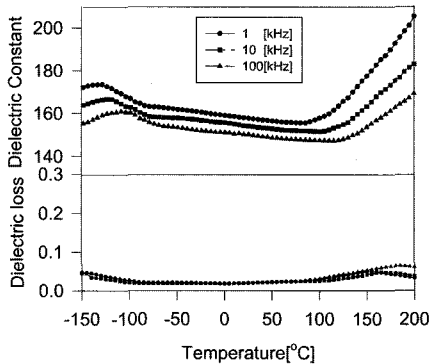


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films.

것으로 생각된다[13].

Fig. 7은 600[°C]에서 열처리한 SCT박막의 주파수에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이며, 200[kHz] 이상에서 유전상수가 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 주파수가 0.1[kHz]로부터 증가됨에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가 200[kHz] 이상일 때 급격히 감소한다. 또한

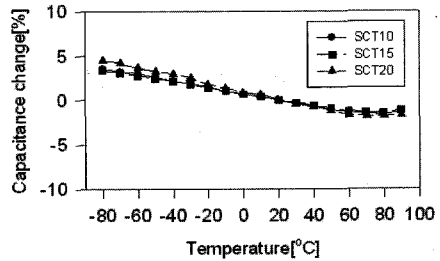


Fig. 6. Capacitance variation with temperature of SCT thin films.

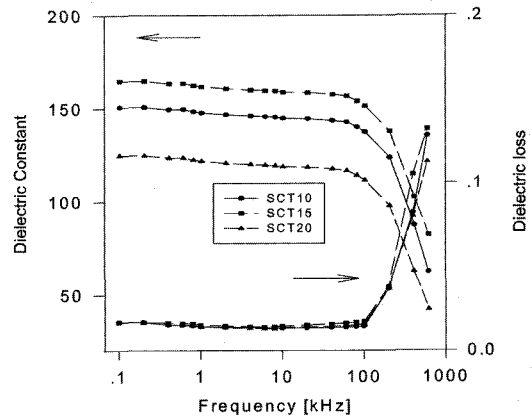


Fig. 7. Dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films with frequency.

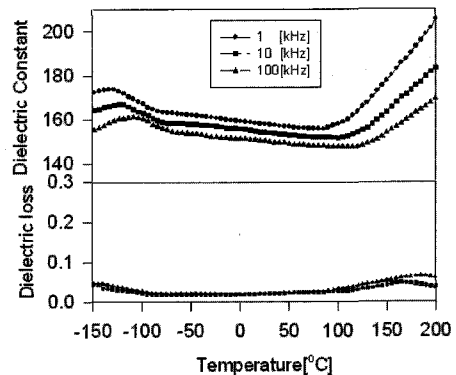


Fig. 8. Frequency dependence of dielectric constant and loss with temperature of SCT15 thin film.

0.1200[kHz] 범위의

주파수에서는 유전손실 값이 0.02 이하로 조성의 변화에 따라 커다란 차이를 보이지 않으나 200[kHz] 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 매우 커지는 경향을 나타내었다.

또한 본 연구에 사용된 SCT15 박막이 완화제(relaxor) 즉 유전율의 피이크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 600[°C]에서 열처리한 시편에 대하여 1, 10, 100[kHz]의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정된 것을 Fig. 8에 나타내었다. 유전율의 피이크가 주파수의 증가함에 따라 고온쪽으로 이동됨을 확인할 수 있었으며, 이러한 완화 현상은 Johnson 등이 제시한 바와 같이 Sr^{2+} , Ca^{2+} 등의 A-site 공공들의 구조적인 결함이 Ti^{4+} 이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다[14].

4. 결 론

RF 스퍼터링법으로 $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ (SCT) 박막을 실온에서 증착한 후, 열처리하여 미세구조 및 특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

열처리온도가 증가함에 따라 SCT 박막의 입자성장은 증가하였으며, XRD 분석으로부터 열처리온도 600[°C]에서 가장 안정된 구조로 성장됨을 알 수 있었다. 유전상수는 열처리온도 600[°C]에서 가장 크게 나타났다. 유전상수 및 유전손실의 온도특성은 온도범위 150~200[°C]에서 측정된 결과 80~90[°C]의 온도 범위에서 4[%]이하, 유전손실 0.02 이하의 값을 얻을 수 있었다. 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200[kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었으며, 주파수 증가에 따라 유전완화 현상을 나타내었다..

참고문헌

1. SUSUMU NISHIGAKI, KANJI MURANO, and AKIO OHKOSHI, ÅDielectric Properties of Ceramics in the system $(Sr_{0.5}Pb_{0.25}Ca_{0.25})TiO_3-Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ and Their Applications in a High-Voltage Capacitor, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65(11), pp. 554-560, 1982.
2. Hoffman, D. W. and Thornton, J. A., ÅInternal 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. Matsubara, S., Miura, S., Miyasaka, Y., and Shohata, N., 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. MACCHESNEY, J. B., GALLAGHER, P. K. et al., ÅStabilized Barium Titanate Ceramics for Capacitor Dielectrics, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46(5), pp.197-202, 1963.
5. Surowiak, Z., Margolin, A. M., Zaharochenoko, I. N. and Biryukov, S.V., dÅThe 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.
6. Mustafa, A. Mohammed, D. Vernon Morgan, ÅTantalum Oxide Films for Monolithic capacitor Application, Thin Solid Films, Vol.176, pp.45-53, 1989.
7. Desu, S. B. ÅStresses in Ferroelectric Thin Films, MRS Symposium Proceeding, Vol.200, pp.199, 1990.
8. Fujimoto, K., Kobaashi, Y. and Kubata, K., ÅGrowth of $BaTiO_3-SrTiO_3$ Thin films by RF Magnetron Sputtering, Thin Solid Films, Vol.169, pp.249-256, 1989.
9. Bunting, E. N., Shelton, G. R. and Creamer, A. S., "Properties of Barium-Strontium Titanate Dielectric," J. Am. Ceram. Soc., Vol.30(4), pp.11425, 1947
10. Weaver, H. E., ÅDielectric Properties of Single Crystals of $SrTiO_3$ at Low Temperatures, J. Phys. Chem. Solids, Vol.11, p.274, 1959.
11. ニュケラスシリ-ス 編集委員会 編, Å半導Uセラミクスと その 應用, ニュケラス ⑦, 學獻社, pp.222-227, 1990.
12. Herbert, J. M., ÅCeramic Dielectrics and Capacitors, Gordon and Breach Science Publishers, pp.202-209, 1985.
13. Wernicke, R., ÅTwo-Layer Model Explaining the Properties of $SrTiO_3$ Boundary Layer Capacitor, Advances in Ceramics, Vol.1, pp.272-281, Edited by L. M. Levinson and D. C. Hill, 1981.
14. Johnson, W., Cross, L. E. and Hummel, F. A., ÅDielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Ions, J. Appl. Phys., Vol.41, pp.2828-2833, 1970.