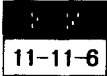


RF 스퍼터링법에 의한 $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ 세라믹 박막의 미세구조 및 유전특성



Microstructure and Dielectric Properties of $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ Ceramic Thin Film by RF Sputtering Method

김진사, 오재한*, 이준웅*
(Jin-Sa Kim, Jea-Han Oh, Joon-Ung Lee)

Abstract

The $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ (SCT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiN/SiO₂/Si) using RF sputtering method with substitutional contents of Ca. The maximum grain of thin films is obtained by substitution of Ca at 15[mol%]. All SCT thin films had (111) preferred orientation. 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 dielectric constant changes almost linearly in temperature ranges of -80~+90[°C]. The temperature properties of the dielectric loss have a stable value within 0.02 independent of the substitutional contents of Ca. 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(중요용어) : Preferred Orientation(우선배향), Dielectric Constant(유전상수), Thin Film(박막), Dielectric Relaxation(유전완화)

1. 서 론

반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로 소자의 경박 단소화가 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 시작

오늘날까지 눈부신 발전을 해오고 있다. 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.

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 일

* : 광운대학교 공대 전기공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-912-5144
E-mail: Joonung@daisy.kwangwoon.ac.kr)
** : 성화대학 전기과

1998년 8월 20일 접수, 1998년 10월 3일 심사완료

부를 정전용량의 온도 특성면에서 우수한 Ca로 치환시켜 치환량에 따른 특성을 관찰하기 위하여 (Sr_{1-x}Ca_x)/TiO₃(0.1 ≤ x ≤ 0.2) 박막을 제조하여 구조적 및 유전적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 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 1은 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 비저항값이 1.5~3[Ω cm]인 P-type Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며 사양은 SiO₂-4000[A], TiN-2000[A], Pt-2000[A] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 2에 중착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 400[°C]에서 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[A]의 두께로 증착하여 사용하였다.

2-2. 측 정

증착하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립 크기와 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 증착된 박막의 Ca의 변화량, 기판 온도 및 열처리 온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 분석하였다.

또한 증착된 시편의 유전상수(Dielectric Const

ant)는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -150~200[°C], 10[kHz], 1[Vrms] 에서 정전용량을

표 2. SCT 박막의 스퍼터링 조건

Table 2. Sputtering conditions of SCT thin films

Target(Zinch)	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	140 [W]
Substrate temperature	400 [°C]
Ar : O ₂	4 : 1
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

측정한 후 식 (1)에 의하여 계산하였다. 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며 대략 1500[Å] 이었다. 정전용량의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 1[Vrms], 0.1~1000[kHz]의 주파수 범위에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다.

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

여기서, ε_r: 비유전율, ε₀: 진공중의 유전율[F/m]
C: 정전용량[F], S: 전극의 면적[m²]
d: 박막의 두께[m]

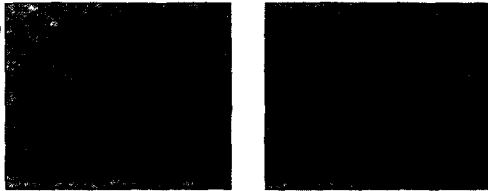
3. 결과 및 고찰

3-1. 구조적인 특성

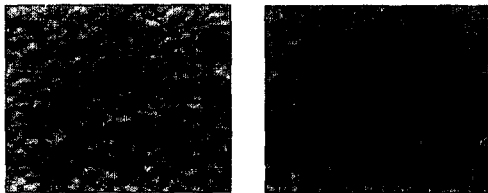
사진 1에 각 시편의 기판온도 400[°C]에서 증착된 박막과 600[°C]로 후속 열처리한 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 모든 시편의 경우에 600[°C]의 후속 열처리에 의해서 시편의 결정립이 뚜렷하고 치밀하게 성장되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Ca의 치환량이 15[mol%]에서는 결정립의 크기가 약간 증가를 나타내다가 20[mol%]에서는 다시 작아짐을 알 수 있었다. 이러한 입성장의 역제는 유전 및 전기적 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.³⁾ 사진 1(g)는 (c)의 기판온도 400[°C]에서 증착된 시편의 단면을 나타내고 있으며, 이것은

ellipsometer로 측정된 SCT 박막의 두께와 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

그림 1(a)는 기판온도 400[°C]에서 Ca의 치환량에 따라 결정성의 변화를 나타낸 것이며, 각 시편마다 커다란 결정성 및 배향성의 변화는 관찰할 수 없었으며, 결정구조는 SCT15 박막일 때 가장 뚜렷하게



(a) SCT10, 400[°C] (b) SCT10, 600[°C]



(c) SCT15, 400[°C] (d) SCT15, 600[°C]



(e) SCT20, 400[°C] (f) SCT20, 600[°C]



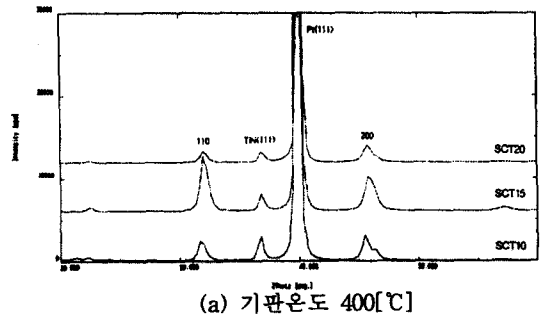
(g) SCT15, 400[°C] 단면

사진 1. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 박막의 전자 현미경 사진
Photo. 1. SEM photograph of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ thin films

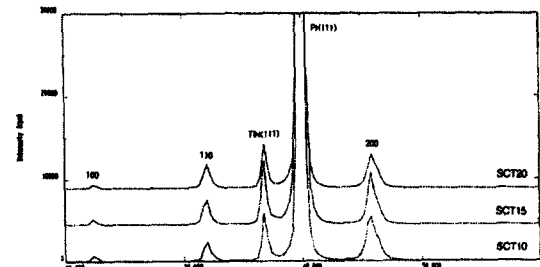
성장하였다. 이러한 박막의 결정성의 변화는 표 2에 나타난 것과 같이 증착 조건이 일정한 경우로 단지 Ca의 치환량만이 다른 박막에 대한 것이다. 따라서 단결정 기판인 실리콘 웨이퍼 기판위에 증착된 박막의 경우 증착 조건의 변화가 없을 때 조성에 따라 고유한 구조를 보임을 알 수 있다. 이러한 경향은 Surowiak 등의 같은 증착 조건하에서 SrTiO_3 계 박막은 일정한 배향성을 갖는다는 결과와 같음을 알 수 있다. 이것은 Surowiak 등이 실험한 것과 마찬가지로 같은 계열 물질에서는 고유 스트레스가 지배적으로 작용하여 다른 요인의 스트레스가 영향을 덜 미쳤기 때문으로 여겨진다.⁴⁾

그림 1(b)는 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 의해서 결정화가 촉진되는 것으로 생각된다.

또한 모든 시편은 Ca 치환량에 관계없이 (111) 배향성을 나타내었다. 이러한 (111) 배향성의 원인은 증착된 SCT 박막의 하부전극으로 사용된 Pt(111)의 배향을 따르기 때문이라 생각된다.



(a) 기판온도 400[°C]



(b) 후속 열처리 600[°C]

그림 1. Ca의 치환량에 따른 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 박막의 XRD
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ thin films with substitutional contents of Ca

3-2. 유전 특성

그림 2는 SCT 박막의 증착시 Ca의 치환량에 따른 유전상수 및 유전손실의 온도특성을 주파수 10[kHz], 1[V_{rms}]에서 측정하여 나타내었다. 모든 시편은 400[°C]에서 증착한 후 600[°C]에서 열처리한 것으로 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 치환 한계는 15[mol%]까지라고 생각된다. 또한 각 시편의 유전손실에 대한 온도특성으로 부터 -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, 격자 결함 및 석출물 등을 들 수 있다.

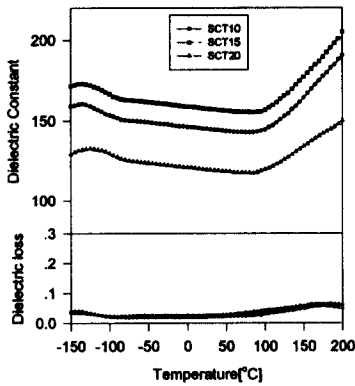


그림 2. Ca의 치환량에 따른 유전상수와 유전 손실의 온도의존성
 Fig. 2. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss with substitutional contents of Ca

따라서 본 연구에 사용된 시편에 있어서도 저온부의 유전손실이 증가하는 원인으로서는 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.^{5,6)}

온도 변화에 따른 정전용량의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)는 측정된 정전용량을 이용하여 식 (2)로부터 계산하였다.

$$TCC = \frac{C_t - C_{20}}{C_{20}} \times 100[\%] \quad (2)$$

여기서, TCC: 정전용량의 온도계수[%],
 C₂₀: 20[°C]에서의 정전용량[F]
 C_t: t[°C]에서의 정전용량[F]

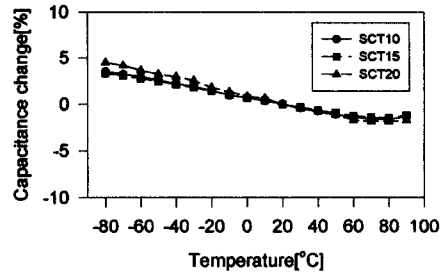


그림 3. 온도에 따른 정전용량의 변화
 Fig. 3. Capacitance variation with temperature

그림 3에 Ca의 치환량에 따라 기판온도 400[°C]에서 증착하여 600[°C]에서 열처리한 시편의 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서 ±5[%]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 가지며⁹⁾, 입계는 온도에 따라 유전상수가 증가하는 양의 온도계수(positive temperature coefficient)를 갖기 때문에 이 두성질의 보상효과에 의해서 온도특성이 안정해지는 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 본 연구에서 Sr의 일부를 Ca로 치환시키므로써 안정된 온도특성을 얻을 수 있는 것은 치환시킨 CaCO₃가 큐리온도 부근의 피이크를 낮추는데 기인한 것으로 생각된다.⁷⁾

그림 4는 유전상수의 주파수 특성을 나타낸 것이며, 200[kHz] 이상에서 유전상수가 급격히 떨어짐을 일어남을 알 수 있다. 그림 4(a)는 주파수 증가에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 상온에서 측정 한 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 유전손실 값이 0.02 이하로 조성의 변화에 따라 커다란 차이를 보이지 않으나 200[kHz] 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 매우 커지는 경향을 나타내었다. 그림 4(b)는 600[°C]에서 후속 열처리한 박막의 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. 후속 열처리에 의해서 모든 시편은 유전상

수가 증가하였으며, 그림 4(a)와 비슷한 경향을 나타냈지만 주파수가 증가함에 따라 유전상수의 감소 폭은 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.

또한 본 연구에 사용된 유전체 박막이 완화제(relaxor) 즉 유전율의 피크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 600[°C]에서 열처리한 SCT15 시편에 대하여 1, 10, 100[kHz]의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정 한 값을 그림 5에 나타내었다. 이러한 완화 현상은 Johnson등이 제시한 바와 같이 Sr²⁺, Ca²⁺ 등의 A-site 공공들의 구조적인 결합이 Ti⁴⁺이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다.

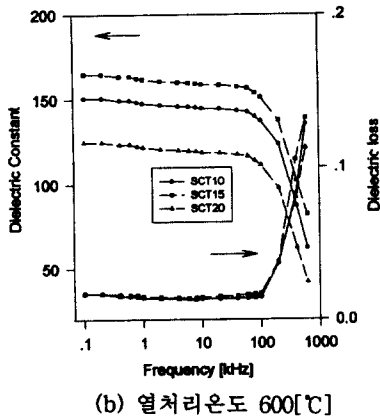
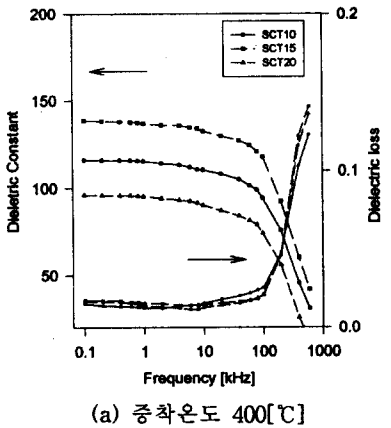


그림 4. 주파수에 따른 SCT 박막의 유전상수 및 유전 손실
Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films with frequency

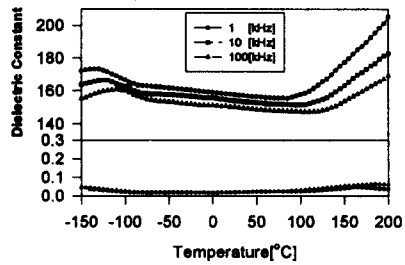


그림 5. 온도의 함수로서 유전상수와 유전손실의 주파수 의존성
Fig. 5. Frequency dependence of dielectric constant dielectric loss as a function of temperature

4. 결론

(Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃(0.1 ≤ x ≤ 0.2) 박막을 RF 스퍼터링 방법으로 제작하여 구조적인 특성 및 유전특성을 측정 한 결과는 다음과 같다.

(1) SCT 박막의 입자성장은 Ca의 치환량이 15[mol%]일 때 가장 크게 성장했으며, 400[°C]으로 증착하여 600[°C]로 후속열처리시 결정 성장의 촉진과 함께 유전특성의 향상을 확인할 수 있었다.

(2) XRD 분석으로부터 SCT 박막은 모든 조건에서 (111) 배향성을 나타내었고, 600[°C] 열처리시 결정성의 향상을 알 수 있었다.

(3) Ca 치환량에 따른 유전상수는 15[mol%]에서 가장 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다.

(4) 온도에 따른 정전용량의 변화율은 -80~+90

[°C] 온도범위에서 ±5[%] 이하, 유전손실 0.02 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.

(5) 본 연구에서 사용된 모든 시편에서 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200[kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 광운대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. SUSUMU NISHIGAKI, KANJI MURANO et al., "Dielectric Properties of Ceramics in the system $(\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.25}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 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. 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.
4. Z. Surowiak, A. M. Margolin, I. N. Zaharochenoko, and S. V. Biryukov, "The Influence of structure on the Piezoelectric properties of BaTiO_3 and $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ Thin Films with a Diffuse Phase Transition", Thin Solid Films, Vol.176, pp.227~246, 1989.
5. 뉴-케라스시리즈 編集委員會 編, "半導體セラミクスとその應用", 뉴케라스⑦, 學獻社, pp.222~227, 1990.
6. J. M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Gordon and Breach Science Publishers, pp.202~209, 1985.
7. R. Wernicke, "Two-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.
8. W. Johnson, L.E. Cross, F.A. Hummel, "Dielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Ions", J. Appl. Phys., Vol. 41, pp.2828~2833, 1970.
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.