

# 증착온도에 따른 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 박막의 미세구조 및 전기적 특성

논문  
12-9-3

## Microstructure and Electrical Properties of $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ Thin Film with Deposition Temperature

김진사\*, 신철기\*, 최운식\*\*, 김충혁\*, 이준웅\*

(Jin-Sa Kim\*, Cheol-Gi Shin\*, Woon-Sik Choi\*\*, Chung-Hyeok Kim\*, Joon-Ung Lee\*)

### Abstract

The  $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si) using RF sputtering method at various deposition temperature. The crystallinity of SCT thin films were increased with increase of deposition temperature in the temperature range of 100~500[°C]. Also, the composition of SCT thin films were closed to stoichiometry(1.080~1.111 in A/B ratio). The dielectric constant of SCT thin films were increased with the increase of deposition temperature, and changed almost linearly in temperature ranges of -80~+90[°C]. Also, SCT thin films was observed the phenomena of dielectric relaxation with the increase of frequency, and the relaxation frequency was observed above 200[MHz]. The current-voltage characteristics of SCT thin films showed the increasing leakage current as the deposition temperature increases.

Key Words(중요용어) : Thin Film(박막), Deposition Temperature(증착온도), Dielectric Constant(유전상수), Leakage Current(누설전류)

### 1. 서 론

최근 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. 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<sup>1,2</sup>. 반도체 산업은 1940년대 미국에서 시작되어 오늘날까지는부신 발전을 해오고 있다. 근래에는 반도체 기술

의 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 고유전을 재료의 도입이 이루어져야 한다.

이런 고유전을 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 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 SrTiO<sub>3</sub>계 박막의 Sr의 일부를 Ca로 치환시킨  $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ (SCT) 박막에 대하여 증착온도에 따른 구조적 및 전기적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

\* : 광주대학교 공대 전기공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-912-5144  
E-mail : Joonung@daisy.kwangwoon.ac.kr)  
\*\* : 대불대학교 전기전자공학부  
1999년 5월 11일 접수, 1999년 8월 26일 심사완료

(Keithley 236)을 이용하여 증착온도에 따라 측정하였다.

## 2. 실험

### 2-1. (Sr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> 박막 제조

본 연구에서는 구조적 및 전기적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO<sub>3</sub>계 세라믹의 (Sr<sub>1-x</sub>Cax)TiO<sub>3</sub>(0.1 ≤ x ≤ 0.2)으로 조성된 박막을 측정 한 결과 가장 유전상수가 크게 나타난 (Sr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>를 RF 스퍼터링법으로 박막을 제조하였다<sup>3)</sup>. 실험에 사용된 기판은 비저항값이 1.5~3[Ωcm]인 P-type Pt/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며 사양은 SiO<sub>2</sub>-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 1에 증착시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 1[mm]로 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 관찰하였고, 증착된 박막의 기판온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 분석하였다. 또한 증착된 시편의 유전상수(Dielectric Constant)는 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -150~200[°C], 10[Hz], 1[Vrms]에서 정전용량을 측정 한 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[Hz]의 주파수 범위에서 정전용량 및 손실계수를 측정하였다.

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

여기서,  $\epsilon_r$  : 비유전율,  $\epsilon_0$  : 진공중의 유전율[F/m], C : 정전용량[F], S : 전극의 면적[m<sup>2</sup>], d : 박막의 두께[m]

시편의 전압-전류 특성은 Source Measure Unit

표 1. SCT 박막의 스퍼터링 조건  
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>-4</sup> [Torr]
Working pressure	2×10 <sup>-2</sup> [Torr]
RF power	140 [W]
Substrate temperature	100~500 [°C]
Ar/O <sub>2</sub>	20[sccm]/5[sccm]
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 구조적인 특성

사진 1은 기판온도에 따른 SCT 박막의 미세구조를 나타내었다. 사진에서 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<sup>4)</sup>. 사진 1(f)은 (d)의 기판온도 400[°C]에서 증착된 시편의 단면을 보여주고 있으며, 이것은 ellipsometer로 측정된 SCT 박막의 두께와 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

(a) 100[°C]

(b) 200[°C]

## 3-2. 전기적인 특성

그림 2는 SCT 박막의 증착온도에 따른 유전상수와 유전손실의 온도 의존성을 측정하여 나타내었다. 유전상수는 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적으로 증가하였으며, 온도범위  $-80 \sim +90 [^{\circ}\text{C}]$ 에서는 거의 변화가 없고, 유전손실은 0.02 이하의 아주 양호한 값을 얻었다. 또한 각 시편의 유전손실에 대한 온도특성으로 부터  $-80 [^{\circ}\text{C}]$  이하 그리고  $+90 [^{\circ}\text{C}]$  이상에서 유전손실이 약간 증가하고 있음을 알 수 있다.

사진 1. 증착온도에 따른 SCT 박막의 전자 현미경 사진  
Photo. 1. SEM of SCT thin films with deposition temperature

그림 1에 기판온도( $100 \sim 500 [^{\circ}\text{C}]$ )를 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. 이러한 원인은 증착온도가 증가할수록 증착되는 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 활성화 에너지가 증가되어 결정화가 증가하는 원인 때문이다<sup>9)</sup>.

또한 기판온도  $400 [^{\circ}\text{C}]$  이상에서 (110) 피크가  $300 [^{\circ}\text{C}]$ 에 비해서 크게 성장되고, (200) 피크는 증착온도가 증가함에 따라 단일상으로 성장함을 알 수 있었다. RF sputtering법으로 제조한 SCT 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석을 행하였으며, 분석 결과표 2에 나타내었다. 표 2에서 알 수 있듯이 모든 시편은 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 화학량론적인 비로부터 벗어남을 보이고 있다. 이러한 Ti의 결핍조성은 스퍼터링에 의해 증착이 진행되는 동안에 증착온도가 증가함에 따라 Ti의 낮은 접착계수(sticking coefficient)와 선택적인 재스퍼터링(resputtering) 효과에 의해서 발생된 것으로 사료된다. 그러나 대체로 전 조성에 걸쳐 A/B의 비가 1.080~1.111로써 거의 화학량론적임을 나타내었다.

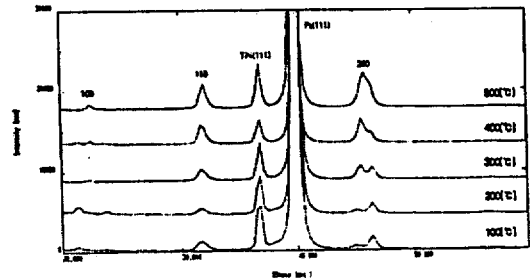


그림 1. 증착온도에 따른 SCT 박막의 XRD  
Fig. 1. X-ray diffraction of SCT thin film with deposition temperature

표 2. SCT 박막의 구성비  
Table 2. The composition of SCT thin film Atomic[%]

Deposition temperature	A-site		B-site (Ti)	A/B ratio (Sr+Ca)/Ti
	Sr	Ca		
100[ $^{\circ}\text{C}$ ]	11.442	1.430	11.674	1.102
200[ $^{\circ}\text{C}$ ]	12.621	1.613	13.030	1.092
300[ $^{\circ}\text{C}$ ]	12.356	1.653	12.600	1.111
400[ $^{\circ}\text{C}$ ]	12.092	1.620	12.561	1.091
500[ $^{\circ}\text{C}$ ]	11.628	1.607	12.246	1.080

이러한 유전손실을 나타내는 원인은 여러 가지가 있으나 다결정 구조를 갖는 세라믹 박막에 있어서는 내부변형력과 같은 결정의 불안정성, 불순물, 격자결합 및 석출물 등을 들 수 있다<sup>9)</sup>.

따라서 본 연구에 사용된 시편에 있어서도 저온부의 유전손실이 증가하는 원인으로는 상전이에 따르는 결정구조의 불안정성이나 조성의 불균일성에 기인한

불순물중에 의한 것으로 생각된다.

그림 3은 증착온도 200~500[°C]에서 증착시킨 박막의 주파수 특성이다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 100[ $\mu\text{s}$ ]까지는 약간씩 감소하는 경향을 보이다가 200[ $\mu\text{s}$ ] 이상에서 급격히 감소하였고, 유전손실은 0.1~200[ $\mu\text{s}$ ] 범위의 주파수에서 0.02 이하로 증착온도에 따라 커다란 차이는 보이지 않으나 200[ $\mu\text{s}$ ] 이상에서는 유전손실이 매우 커지는 경향을 나타내었다. 또한 유전상수는 전체적으로 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 이러한 유전율의 증가는 증착온도의 증가에 따라 박막의 결정성이 향상된 결과로 해석된다<sup>9)</sup>.

SCT 박막의 각 증착온도에 따른 전압-전류특성을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 누설전류는 전체적으로 아주 작은 양호한 값을 얻을 수 있었으며 증착온도가 상승함에 따라 누설전류도 증가하였다. 전계가 1 [MV/cm] 이하에서는 전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하며, 그 이상 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 박막 사이에 상호 확산에 의한 전기적인 도너(electrical donor)의 원인이 되는 불순물의 유입이 적어지기 때문으로 여겨진다<sup>8)</sup>. 반대로 증착온도가 높을수록 산

소에 의한 공공이 많아지고 열적 스트레스에 의한 결함(defect)들이 더 발생할 것으로 사료된다. 따라서 박막의 누설 전류는 전체적으로 증착온도가 증가함에 따라 커지는 것으로 생각된다<sup>9, 10)</sup>.

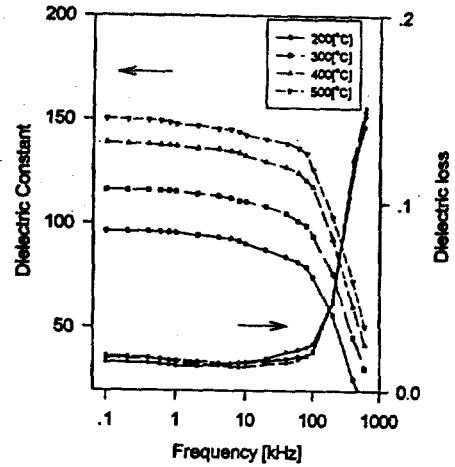


그림 3. SCT 박막의 증착온도에 따른 유전상수와 손실의 주파수 의존성

Fig. 3. Frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss with deposition temperature of SCT thin film

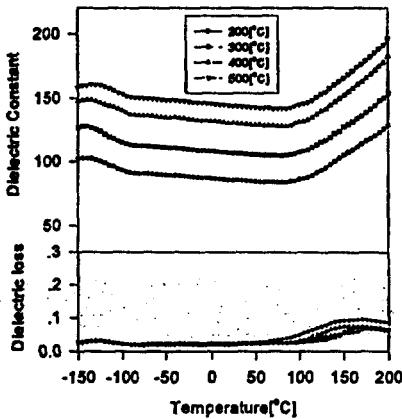


그림 2. SCT 박막의 증착온도에 따른 유전상수와 유전손실의 온도 의존성

Fig. 2. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss with deposition temperature of SCT thin film

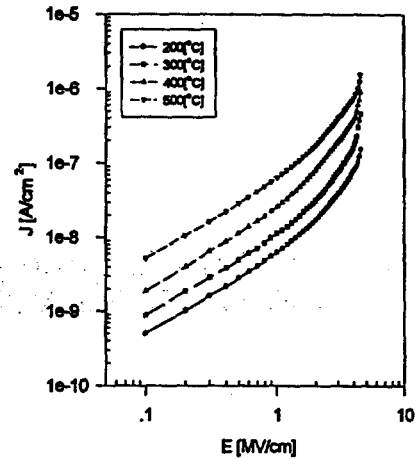


그림 4. 증착온도에 따른 SCT 박막의 전압-전류 특성

Fig. 4. V-I characteristics of SCT thin films with deposition temperature

## 4. 결 론

( $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ ) $\text{TiO}_3$ (SCT) 박막을 RF 스퍼터링법으로 제작하여 구조적 및 전기적 특성을 측정한 결과는 다음과 같다.

- (1) 기판온도가 증가되면서 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알 수 있었으며, 기판온도 400[ $^{\circ}\text{C}$ ] 이상에서 결정립이 94[nm] 이상으로 크게 성장되고 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었다.
- (2) XRD 분석으로부터 피크의 상대적 세기를 볼 때 박막의 결정성은 기판온도가 증가함에 따라 배향성이 같은 방향으로 향상되었음을 확인할 수 있었다.
- (3) 증착된 SCT 박막을 정량분석한 결과 A/B의 비가 1.080~1.111로써 거의 화학량론적임을 나타내었다.
- (4) 유전상수는 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적으로 증가하였으며, 온도범위 -80~+90[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서는 거의 변화가 없으며 유전손실은 0.02 이하의 아주 양호한 값을 나타내었다.
- (5) 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200 [MHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.
- (6) 전압-전류 특성을 측정한 결과 증착온도가 상승함에 따라 누설전류도 증가하였으며, 전계가 1 [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 ( $\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}$ ) $\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $3\text{TiO}_2$  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. 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. 김진사, 오재한, 이준용 "RF 스퍼터링법에 의한 ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$ ) $\text{TiO}_3$  세라믹 박막의 미세구조 및 유전특성", 전기전자재료학회는문지.. Vol. 11(11), pp. 984~989, 1998.
4. 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.
5. Z. Surowiak, A. M. Margolin, I. N. Zaharchenko, and S. V. Biryukov, "The Influence of structure on the Piezoelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> and (BaSr)TiO<sub>3</sub> Thin Films with a Diffuse Phase Transition", Thin Solid Films, Vol. 176, pp. 227~246, 1989.
6. I. Burn, and S. Neirman, "Dielectric Properties of Donor-doped Polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>", J. Mat. Sci. Vol. 17, pp. 3510~3524, 1982.
7. 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, 1972.
8. 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.
9. Kuniaki Koyama, Toshiyuki Sakuma, and Shintaro Yamamichi, "A STACKED CAPACITOR WITH ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}$ )TiO<sub>3</sub> FOR 256M DRAM" IEDM 91, pp. 823~826.
10. Tae Song Kim, Chong Hee Kim, and Myung Hwan Oh, "Electrical properties of radio frequency magnetron-sputtered (BaSr)TiO<sub>3</sub> thin films on indium tin oxide-coated glass substrate" J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 12(2), pp. 529~532. 1994.