

## 열처리온도에 따른 (Sr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> 박막의 구조 및 특성

### Microstructure and Properties of (Sr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> Thin Film with Annealing Temperature

김진사\*, 조춘남\*, 신철기\*, 최운식\*\*, 김충혁\*, 이준웅\*\*\*

(Jin-Sa Kim\*, Choon-Nam Cho\*, Cheol-Gi Shin\*, Woon-Shik Choi\*\*, Chung-Hyeok Kim\*, Joon-Ung Lee\*\*\*)

#### Abstract

The (Sr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>(SCT) thin films are deposited on Pt-coated electrode (Pt/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si) using RF sputtering method. The composition of SCT thin films deposited on Si substrate at room temperature is close to stoichiometry(1.102 in A/B ratio). The maximum dielectric constant of SCT thin film is obtained by annealing at 600[°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]. SCT thin films used in this study show the phenomena of dielectric relaxation with the increase of frequency.

**Key Words** : thin film, annealing, dielectric constant, dielectric loss

#### 1. 서론

반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자 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] 근래에는 반도체 기술의 향상으로 소

자의 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.[3] 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 임방정 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.[4]

따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 안정성과 재현성이 뛰어나 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF 스퍼터링법을 이용하여 Pt/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 웨이퍼 위에 (Sr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>(SCT)

\* : 광운대학교 전기공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1,  
Fax : 02-916-4751  
E-mail : Jinsa@emlab2.kwangwoon.ac.kr)

\*\* : 대불대학교 전기공학과

\*\*\* : 한국전기전자재료학회 상임명예회장  
2001년 7월 4일 접수, 2001년 7월 30일 1차심사완료  
2001년 8월 16일 2차심사완료

박막을 실온에서 증착한 후, 열처리 온도에 따른 구조 및 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 (Sr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>(SCT) 박막 제조

본 연구에서는 구조적 및 전기적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO<sub>3</sub>계 세라믹 (Sr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>(SCT)를 RF 스퍼터링법을 이용하여 실온에서 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 전기로(furnace)에서 300~800[°C]로 30분 동안 열처리(annealing) 하였다. 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.

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>-9</sup> [Torr]
Working pressure	2 × 10 <sup>-2</sup> [Torr]
RF power	140 [W]
Ar : O <sub>2</sub>	4 : 1
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

## 2.2 측정

### 2.2.1 구조적인 특성

열처리하여 얻은 SCT 박막에 대한 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 증착된 박막의 정확한 정량분석을 하기 위하여 EPMA(Electron Probe Micro Analysis)을 이용하였고, 열처리 온도에 따른

결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였다. 시편의 두께는 ellipsometer(GAERTNER, L116C)를 사용하여 측정하였으며, 대략 1500[Å]이었다.

### 2.2.2 유전특성

열처리된 시편의 유전상수(Dielectric Constant)은 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -150~200[°C]와 10[kHz], 1[Vrms]에서 정전용량을 측정 후 식 (1)에 의하여 계산하였다. 또한 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,  $\epsilon_r$ : 비유전율,  $\epsilon_0$ : 진공중의 유전율[F/m]

C : 정전용량[F], S : 전극의 면적[m<sup>2</sup>]

d : 박막의 두께[m]

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 구조적인 특성

사진 1은 실온에서 증착한 후 열처리온도(300~800[°C]) 변화에 따른 박막의 미세구조를 나타낸 것이며, 열처리온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 점차 성장됨을 알 수 있었다. 특히 열처리온도 700[°C] 이상에서는 입자의 크기가 조대하게 성장되었으며 박막의 여러곳을 관찰한 결과 미세 크랙(micro crack)이 발견되었다. 이러한 미세 크랙은 SrTiO<sub>3</sub>와 Si의 열팽창 계수가 각각 9.4×10<sup>-6</sup> [°C<sup>-1</sup>]와 2.6×10<sup>-6</sup> [°C<sup>-1</sup>]으로 차이가 크기 때문에 박막이 고온에서 상온으로 냉각될 때 열팽창 계수 차이에 의한 스트레스(stress)가 야기되어 박막내에 미세크랙을 야기시키는 것으로 사료된다.[5] 따라서 박막의 최적 열처리 조건은 600[°C]임을 알 수 있었다.

그림 1은 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 없어

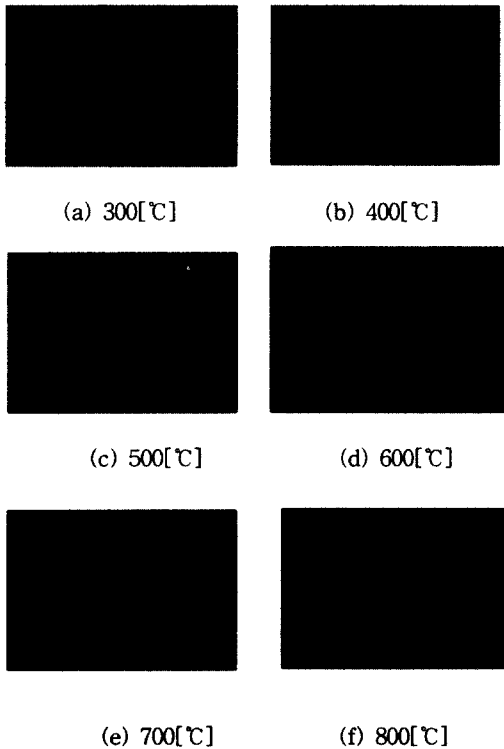


사진 1. 열처리 온도에 따른 SCT 박막의 전자 현미경 사진.

Photo. 1. SEM of SCT thin films with annealing temperature.

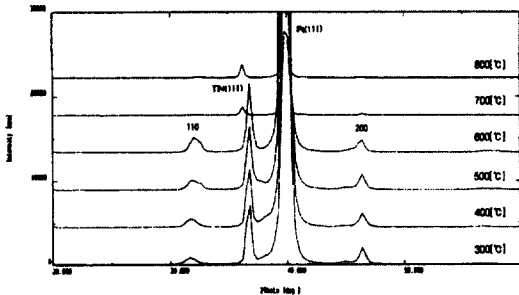


그림 1. 열처리온도에 따른 SCT 박막의 XRD.  
Fig. 1. X-ray diffraction of SCT thin film with annealing temperature.

지고 (111) 배향도 아주 약해짐을 알 수 있었다. 이것은 SrTiO<sub>3</sub> 박막과 Si의 열팽창계수의 차이로

인해 고온에서 열처리시 스트레스가 야기되어 결정성이 감소되기 때문인 것으로 생각된다.[6] 따라서 열처리온도를 600[°C]로 하였을 때 가장 안정하게 성장됨을 확인할 수 있었다.

RF sputtering법으로 실온에서 제조한 SCT 박막의 정확한 정량분석을 위하여 EPMA 분석을 행하였으며, 분석 결과는 표 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 시편에서 B-site의 결핍된 조성비에 의해서 화학량론비로부터 약간씩 벗어남을 보이고 있다. 이러한 Ti의 결핍조성은 스퍼터링에 의해 증착이 진행되는 동안에 Ti의 낮은 접착계수(sticking coefficient)와 선택적인 재스퍼터링(resputtering) 효과에 의해서 발생된 것으로 사료된다.[7] 그러나 A/B의 비가 1.102로 거의 화학량론적임을 나타내었다.

표 2. SCT 박막의 구성비.

Table 2. The composition of SCT thin film.

A-site		B-site (Ti)	A/B ratio (Sr+Ca)/Ti
Sr	Ca		
11.442	1.430	11.674	1.102

### 3.2 유전 특성

그림 2는 SCT 박막을 300~800[°C]에서 각각 열처리하여 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.[8] 이러한 결과는 XRD 분석과 SEM 사진의 결과에서도 확인할 수 있었다. 따라서 열처리 온도가 600[°C]까지는 유전상수가 증가를 나타내지만 700[°C] 이상에서는 결정립의 크기가 조대하게 성장하고 박막의 여러곳에서 미세크랙이 관찰되므로 단위체적당 결정립의 수가 감소하여 유전율이 낮아지는 것으로 생각되며, XRD 분석결과에서도 알 수 있듯이 700[°C] 이상에서 배향성이 사라지거나 약해짐으로부터 알 수 있다.

그림 3은 600[°C]에서 열처리한 시편의 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타내었다. 온도 변화에 따른 정전용량의 안정성을 나타내는 정전용량의

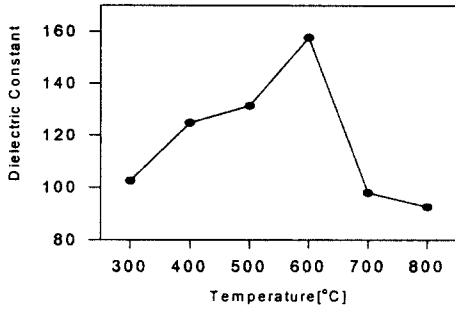


그림 2. 열처리온도에 따른 유전상수.  
Fig. 2. Dielectric constant with annealing temperature.

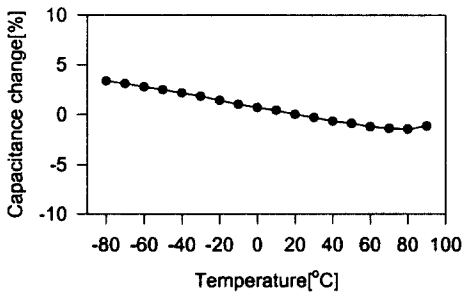


그림 3. 온도에 따른 정전용량의 변화.  
Fig. 3. Capacitance variation with temperature.

온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)는 측정된 정전용량을 이용하여 식 (2)로부터 계산하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는  $-80 \sim +90[^\circ\text{C}]$ 의 온도 범위에서  $\pm 4[\%]$ 이하의 값으로 대단히 양호한 값을 나타내고 있는데 이것은 약  $T_c=108[\text{K}]$  이상에서 상유전상(paraelectric phase)을 갖는 순수한  $\text{SrTiO}_3$ 는 그 이상 온도에서의 유전상수는 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 두성질의 보상효과에 의해서 온도특성이 안정해지는 것으로 생각된다.[9,10]

본 연구에서 Sr의 일부를 Ca로 치환시키므로써 안정된 온도특성을 얻을 수 있는 것은 치환시킨  $\text{CaCO}_3$ 가 계면확산 효과에 의하여 큐리온도 부근의 피이크를 낮추는데 기인한 것으로 생각된다.[11]

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

여기서, TCC: 정전용량의 온도계수[%],  
 $C_{20}$ :  $20[^\circ\text{C}]$ 에서의 정전용량[F]  
C:  $t[^\circ\text{C}]$ 에서의 정전용량[F]

그림 4는  $600[^\circ\text{C}]$ 에서 열처리한 박막의 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 상에서 측정한 값들을 나타낸 것이다. 주파수가  $0.1[\text{kHz}]$ 로부터 증가됨에 따라 유전상수는 서서히 감소하다가  $200[\text{kHz}]$  이상일 때 급격히 감소한다. 또한,  $0.1 \sim 200[\text{kHz}]$  범위의 주파수에서는 유전손실값이  $0.02$ 이하로 아주 양호한 값을 얻을 수 있었으나  $200[\text{kHz}]$  이상에서는 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 매우 커지는 경향을 나타내었다. 유전체 세라믹 박막에서 주파수 특성의 주원인은 서로 다른 유전층에서의 유전완화(dielectric relaxation)에 의한 것으로 설명할 수 있으며, 반도

$$f_m = 1.8 \times \frac{10^{12}}{\epsilon \rho} \quad [\text{Hz}] \quad (3)$$

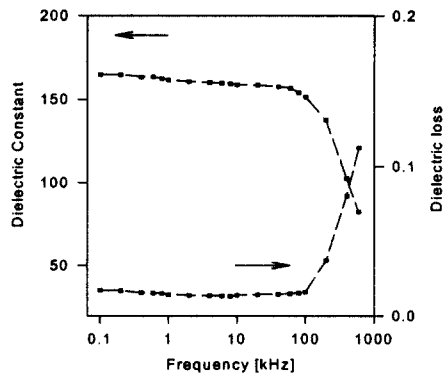


그림 4. 주파수에 따른 SCT 박막의 유전상수 및 유전손실.  
Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss of SCT thin films with frequency.

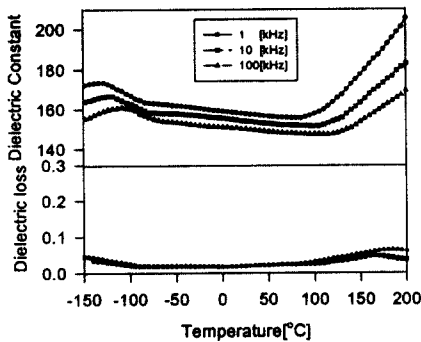


그림 5. 온도의 함수로서 유전상수와 유전손실의 주파수 의존성.

Fig. 5. Frequency dependence of dielectric constant and loss as a function of temperature.

체와 산화층으로 구성된 세라믹 박막에서 완화주파수는 식 (3)과 같이 반도체부의 비저항( $\rho$ )과 저주파(kHz)에서의 유전상수( $\epsilon$ )의 함수로 나타낼 수 있다. 즉 반도체부의 비저항이 증가하면 완화주파수는 감소하게 된다.[12,13]

또한 본 연구에 사용된 유전체 박막이 완화제(relaxor) 즉 유전율의 피크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 600[°C]에서 열처리한 시편에 대하여 1, 10, 100[kHz]의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정 한 것을 그림 5에 나타내었다. 이러한 완화 현상은 Johnson등이 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 ( $Sr_{0.85}Ca_{0.15}$ ) $TiO_3$ (SCT) 박막을 실온에서 증착한 후, 열처리온도에 따라 박막의 구조 및 특성을 측정한 결과는 다음과 같다.

(1) 열처리온도가 증가함에 따라 SCT 박막의 입자성장은 증가하였으며, XRD 분석으로부터 열처리온도 600[°C]에서 가장 안정한 구조로 성장됨을 알 수 있었다.

(2) 증착된 박막의 정량분석결과 A/B의 구성비가 1.102로 거의 화학량론비적임을 알 수 있었다.

(3) 유전상수는 열처리온도 600[°C]에서 가장 큰 증가를 나타내었다.

(4) 정전용량의 온도계수는 -80~+90[°C]의 온도 범위에서  $\pm 4\%$ 이하, 유전손실 0.02 이하의 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다.

(5) 주파수에 따른 유전상수의 변화는 주파수 200[kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었으며, 주파수 증가에 따라 유전완화 현상을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] SUSUMU NISHIGAKI, KANJI MURANO, and AKIO OHKOSHI, "Dielectric Properties of Ceramics in the system ( $Sr_{0.5}Pb_{0.25}Ca_{0.25}$ )  $TiO_3 - Bi_2O_3 \cdot TiO_2$  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] 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] Mustafa A. Mohammed, D. Vernon Morgan, "Tantalum Oxide Films for Monolithic capacitor Application", Thin Solid Films, Vol.176, pp.45-53, 1989.
- [5] S. B. Desu, "Stresses in Ferroelectric Thin Films", MRS Symposium Proceeding, Vol.200, pp.199. 1990.
- [6] K. Fujimoto, Y. Kobaashi, and K. Kubata, "Growth of  $BaTiO_3-SrTiO_3$  Thin films by RF Magnetron Sputtering", Thin Solid Films, Vol.169, pp.249-256, 1989.
- [7] E.N.Bunting, G.R.Shelton and A.S.Creamer, "Properties of Barium-Strontium Titanate Dielectric," J. Am. Cerm. Soc., Vol.30(4), pp.114-25, 1947.

- [8] H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO<sub>3</sub> at Low Temperatures", J. Phys. Chem. Solids, Vol.11, p.274, 1959.
- [9] ニュ-ケラスシリーズ 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.
- [10] J. M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Gordon and Breach Science Publishers, pp.202-209, 1985.
- [11] R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the Properties of SrTiO<sub>3</sub> Boundary Layer Capacitor", Advances in Ceramics, Vol.1, pp.272-281, Edited by L. M. Levinson and D. C. Hill, 1981.
- [12] 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.
- [13] Shigeru waku et al., "Classification and Dielectrics of the Boundary Layer Ceramic Dielectrics", Rev. Elect. Commun. Lab., Vol.19, pp.665-679, 1971.
- [14] 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.