

RF 스퍼터링법에 의한 (SrCa)TiO₃ 세라믹 박막의 제조 및
미세구조
-Fabrication and microstructure of (Sr · Ca)TiO₃ Ceramic Thin Films
by RF Sputtering Method-

김진사* 광운대학교 공대 전기공학과
정일형* 광운대학교 공대 전기공학과
백봉현* 광운대학교 공대 전기공학과
김충혁* 광운대학교 공대 전기공학과
최운식** 대불대학교 공대 전기공학과
오재한*** 성화전문대학 전기과
이준웅* 광운대학교 공대 전기공학과

Jin-Sa Kim Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University
Il-Hyung Jung Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University
Bong-Hyun Paek Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University
Chung-Hyeok Kim Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University
Woon-Sik Choi Dept. of Electrical Eng., Daebul University
Jae-Han Oh Dept. of Electricity., Sunghwa College
Joon-Ung Lee Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University

Abstract

(Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃(SCT) thin films at various deposition temperature and rf power were grown by rf magnetron sputtering method on optimized Pt-based electrodes (Pt/TiN/SiO₂/Si). The crystallinity of the films increases with increasing deposition temperature. SCT thin film is depend on the surface morphology and crystallinity of Pt films for bottom electrode. Dielectric constant of (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ thin films deposited on Si wafer substrate are larger with the increase of deposition temperature and gain size.

I. 서 론

최근의 산업구조가 고도 전문화됨에 따라 전자 부품의 경박단소화가 급속히 진행되고 있으며, 이러한 과정에서 세라믹의 박막 제조기술은 전자소자를 소형화, 대용량화, 고성능화, 다기능화 및 고신뢰성화의 방향으로 연구개발이 꾸준히 진행되고 있다. 특히 세라믹 박막은 경박단소의 요구에 부응할 뿐만아니라 세라믹 벌크(bulk)에서는 가질 수 없는 독특한 열적, 전기적, 자기적 및 광학적인 우수한 특성을 나타낸다.¹⁻³⁾ 고유전체 재료로서는 BTO(BaTiO₃), STO(SrTiO₃), BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃),

SCT(Sr_{1-x}Ca_xTiO₃)등이 유력하다. 이중에서도 실용 온도범위에서 유전율이 높고 또한 우수한 주파수 특성을 얻을 것으로 기대되는 SCT에 관하여 괄목할 만한 연구 성과가 얻어지고 있다. 위의 고유전율 재료중 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃는 안정된 조성의 박막을 제조하기가 비교적 용이하고 전기적 특성을 제어하기도 유리해 차세대 유전박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다.

따라서 본 실험에서는 안정성과 재현성이 좋고 가장 상업적으로 사용이 유망한 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ 박막을

증착온도와 rf 전력을 변화시키면서 제조하여 미세구조 및 유전특성을 고찰하였다.

II. 실험

1. 타겟 제조

본 연구에서는 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 세라믹 타겟을 제조하기 위하여 사용된 시료는 SrCO_3 , CaCO_3 및 TiO_2 등이며, 전자천칭을 사용하여 측량 하였으며, 아세톤을 분산매로 하여 알루미늄 유발에서 12시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말을 전기로에서 $1,100[^\circ\text{C}]$ 로 2시간 동안 하소(calcination)시켰다. 하소된 혼합분말을 알루미늄 유발에서 재분쇄한 후, 유기 바인더(P.V.A; polyvinyl alcohol) 3[wt%]를 혼합하여 시브셰이커(sieve shaker) 325(mesh: $45[\mu\text{m}]$)을 이용하여 체가름(sieving)함으로써 입도를 균일하게 한 다음 원통형 금형($\phi: 63[\text{mm}]$)에 35[g]씩 넣고 3,000[kg/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 알루미늄 플레이트(plate)에 놓고 전기로에서 온도를 $200[^\circ\text{C}/\text{hr}]$ 로 상승시켜 $1,270[^\circ\text{C}]$ 에서 2시간 동안 소결(sintering)하였다. 소결 과정에서 시편의 온도를 균일하게 유지하기 위하여 ZrO_2 를 분위기 분말로 사용하였다. $(\text{Sr}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$ 으로 조성된 타겟의 제조공정은 그림 1에 나타내었다. 소결 후 타겟은 $\phi: 2[\text{inch}]$, $t: 7[\text{mm}]$ 가 되었으며, 타겟의 두께를 5[mm]로 일정하게 하기 위하여 가는 사포를 사용하여 연마하였다. 또한 전극용 구리 원판과 타겟 사이에 오믹 접촉이 되도록 실버 페스트(silver paste)를 양면에 도포한 후 $160[^\circ\text{C}]$ 에서 12시간 열처리하여 접착시켰으며, 사진 1은 구리판 위에 오믹 접촉된 타겟이다.

2. 박막 제조

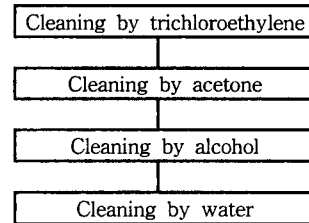
RF 마그네트론 스퍼터링 장치의 개략도는 그림 2에 나타냈으며, 오일 확산 펌프(oil diffusion pump)와 로터리 펌프(rotary pump)를 사용하여 챔버의 진공을 유지시켰다.

스퍼터링시 사용하는 전원은 13.56[MHz]의 주파수와 100~140[W]까지 RF 전력을 변화하면서 인가하였으며 증착온도는 200~400[$^\circ\text{C}$]로 하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 45[mm]로 하였으며,

스퍼터링시 반응가스(working gas)는 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 4:1로 조절하였다. 기판은 비저항값이 1.5~3[Ωcm]인 P-(100) 실리콘 웨이퍼 위에 백금(Pt)의 하부전극이 증착된 것을 사용하였으며, 기판의 사양은 SiO_2 -4000[A], Ti-2000[A], Pt-1500[A]이다. 실리콘 웨이퍼는 $10 \times 10[\text{mm}]$ 으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척하여 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였다. 기판의 세척과정은 표 1에 나타내었다.

표 1. 기판의 세척과정

Table 1. Cleaning process of the substrate



SCT 박막의 타겟은 증착온도와 rf 전력을 변화시키면서 증착하였으며, 표 2에 실험시 SCT 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 또한 상부전극(Top electrode)은 열 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 알루미늄(Al)을 증착하여 사용하였다.

표 2. SCT 박막의 스퍼터링 조건

Table 2. Sputtering conditions of SCT thin films

Target(2inch)	Sintered ($\text{Sr}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$
Substrate	P-Si(100)
Base pressure	$4.5 \times 10^{-6}[\text{Torr}]$
Working pressure	$2 \times 10^{-2}[\text{Torr}]$
RF power	100~140[W]
Substrate temperature	200~400[$^\circ\text{C}$]
Ar : O ₂	4 : 1
Target-Substrate distance	45[mm]

3. 측 정

(1) 구조적인 특성

박막의 결정립의 구조와 결정립의 크기를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron

Microscopic, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 박막의 물질 분석을 하기 위하여 EDAX(Energy Dispersive Analysis Of X-ray)를 이용하였고, EDAX에서 나타나는 각 피크에 대한 정확한 정량 분석을 하기 위하여 전자 탐침 미량분석(Electron Probe Micro-Analysis, EPMA)을 이용하였다.

(2) 유전 특성

증착된 시편의 유전상수(Dielectric Constant)은 LCR Meter(HP 4145B)를 이용하여 주파수 범위 100[Hz] ~ 1000[kHz]에서 정전용량을 측정한 후 식 (1)에 의하여 계산하였다.⁴⁾

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

여기서, ϵ_r : 절연기 비유전율, ϵ_0 : 진공중의 유전율[F/m]
 C: 정전용량[F], S : 전극의 면적[m²]
 d: 시편의 두께[m]

III. 실험결과 및 고찰

1. SCT 박막의 미세구조

사진 2, 3에 각각 기판 온도와 rf 전력에 따른 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ 박막의 표면과 단면의 미세구조를 나타내었다. 사진에 나타낸 바와 같이 박막들은 크랙(crack)이나 기공(pore) 등의 결함이 거의 없이 치밀함을 알 수 있다. 기판온도를 변화시키면서 제조된 박막의 표면은 200[°C] 일때는 결정구분이 거의 없었으며, 300[°C], 400[°C] 일때는 성장된 결정들을 뚜렷이 알 수 있었다. 또한 균일한 결정립 분포를 가지고 있었으며 기판온도가 증가되면 결정립 크기가 조금씩 증가됨을 나타내고 있다. 또한, 박막의 미세 크랙이 발견되었으며 크랙은 미세 결정립의 입계를 따라 전파되었음을 보여준다. 이것은 박막이 고온에서 제조되어 상온으로 냉각될 때 열팽창 차이에 의한 스트레스가 야기된 것이며 이것이 박막내에 미세크랙을 야기시키는 것으로 사료된다.

표 3에 EDAX 분석결과에서 나타난 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ 박막의 (Sr+Ca)/Ti 비를 나타내었다. 모든 시편에서 (Sr+Ca)이 결정된 조성비를 보이고 있으며, 증착온도가 증가할수록 결정된 조

성비가 더욱 증가함을 알 수 있었다. 이러한 Sr 결정 조성은 Sr원소가 Ti원소 보다 스퍼터링율이 즉 기판에 달라붙은 접착율이 작기 때문이며 스퍼터링에 의해 증착이 진행되는 동안 Sr의 낮은 접착 계수와 선택적인 재스퍼터링 효과에 의해서 발생된 것으로 사료된다.

표 1. 증착온도에 따른 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ 박막의 구성비

Table. 1. The composition of (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ thin films with deposition temperature

Deposition temperature	A/B ratio (Sr+Ca)/Ti
200[°C]	0.906
300[°C]	0.892
400[°C]	0.881

2. 유전 특성⁵⁾

그림 3은 (Sr_{0.85}Sr_{0.15})TiO₃ 박막의 유전상수(Dielectric constant)을 기판온도 400[°C] 증착된 박막에 대하여 MIM (Pt-유전체-Al) 캐패시터 구조로서 측정한 값을 나타낸 것이다. rf 전력의 증가에 따라 유전상수 값이 약간씩 증가됨을 나타내었다. 그림 4는 rf 전력 100[W]에서 증착온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 증착온도가 증가됨에 따라 유전율이 증가되었고, 특히 400[°C]에서 크게 증가됨을 나타내었다. 이것은 박막의 결정성이 향상된 결과로 해석할 수 있다. 또한 주파수가 증가됨에 따라 유전율이 약간씩 감소됨을 나타내고 있다.

IV. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})

TiO₃ 박막을 증착온도와 rf 전력을 변화시키면서 제조하여 박막의 미세구조와 유전특성을 측정하는 결과는 다음과 같다.

[1] 증착온도가 200[°C]에서는 결정구분을 거의 할 수 없었으며, 300[°C], 400[°C]로 증가함에 따라 뚜렷한 결정구조를 나타내었다.

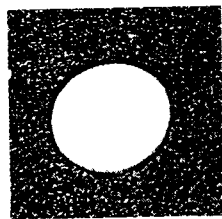
[2] EDAX 분석 결과 기판온도의 증가에 따라 박막의 A-site와 B-site 원자량의 구성비가 0.906~0.881을 나타내었다.

[3] 주파수 변화에 따른 유전상수는 증착온도가

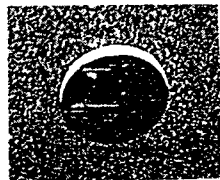
상승함에 따라 큰 폭으로 유전율이 증가함을 나타내었고, rf 전력이 증가함에 따라서는 약간씩 증가함을 알 수 있었다. 또한 주파수가 증가됨에 따라 유전율이 약간씩 감소됨을 나타내고 있다.

참 고 문 헌

1. H. NEMOTO and I. ODA, "Direct Examinations of PTC Action of single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.63[7-8], pp.398~401, 1980.
2. S. T. Jang, L. E. CROSS and K. UCHINO, "Dielectric and Electrostrictive properties of Ferroelectric Relaxors in the system Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃:PbTiO₃:Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃", J. Am. Ceram. Soc., Vol.64[4], pp.209~212, 1981.
3. MICHAEL T. LANAGAN, J.H.KIM et al., "Microwave Dielectric properties of Antiferroelectric Lead Zirconate", J. Am. Ceram. Soc., Vol.71[4], pp.311~16, 1988.
4. H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO₃ at Low Temperatures", J. Phys. Chem. Solids, Vol.11, p.274, 1959.
5. 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.



(a) 타게트의 앞면



(b) 타게트의 뒷면

사진 1. 구리판 위의 타게트
Photo. 1. Target on copper plate

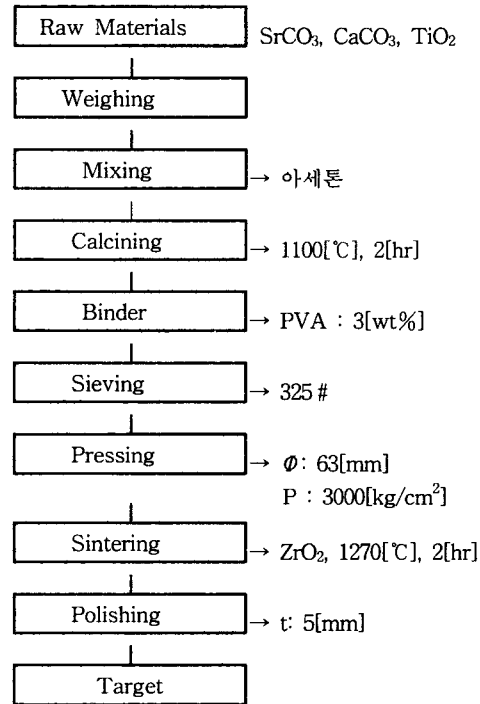


그림 1. 타게트의 제조과정

Fig. 1. Manufacturing Process of Target

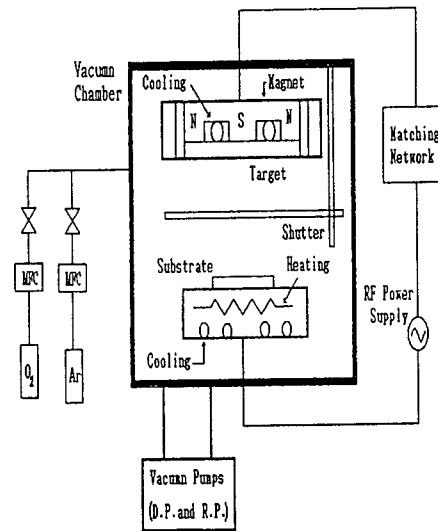


그림 2. RF 마그네트론 스퍼터링 시스템의 개요도

Fig. 2. A schematic diagram of the RF magnetron sputtering system

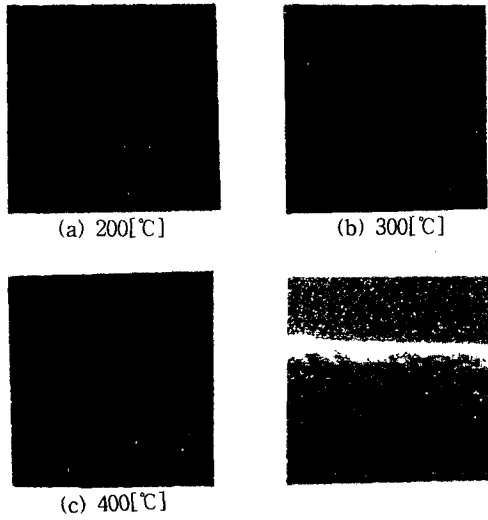


사진 2. 증착온도에 따른 SCT 박막의 전자 현미경 사진
 Photo. 2. SEM of SCT thin films with deposition temperature

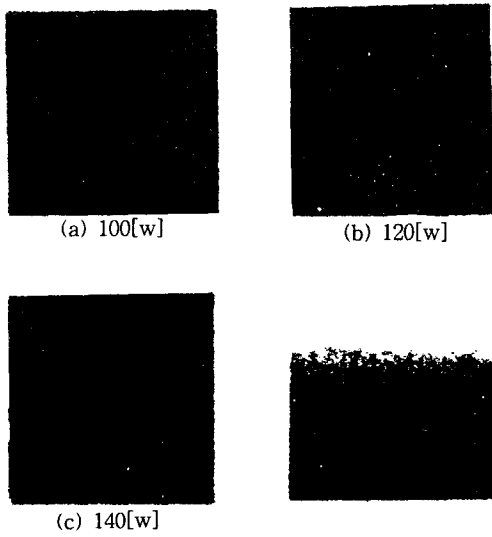


사진 3. rf 전력에 따른 SCT 박막의 전자 현미경 사진
 Photo. 3. SEM of SCT thin films with rf power

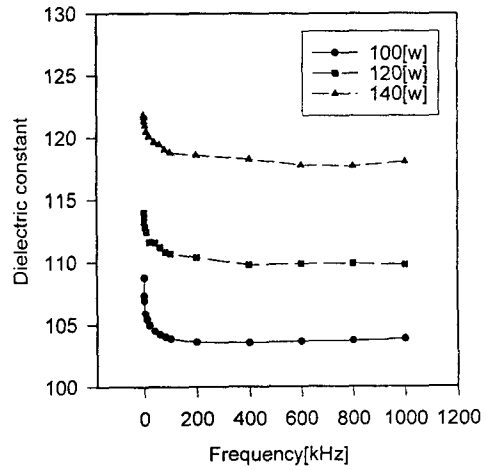


그림 3. rf 전력에 따른 SCT 박막의 유전상수
 Fig. 3. Dielectric constant of SCT thin films with rf power

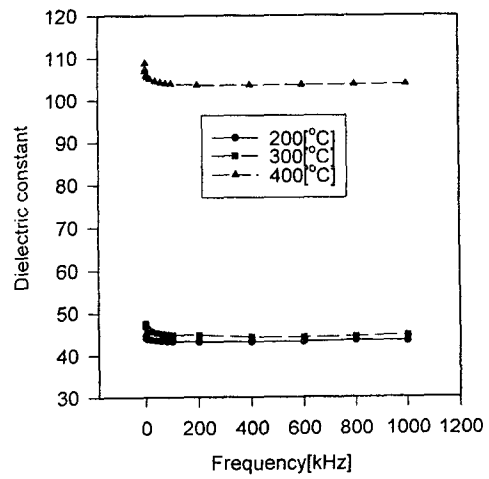


그림 4. 기판온도 따른 SCT 박막의 유전상수
 Fig. 4. Dielectric constant of SCT thin films with deposition temperature