

Electrical Properties of Pt/SCT/Pt Thin Film Structure

金 鎮 士[†] · 申 磊 基^{*}
(Jin-Sa Kim · Cheol-Gi Shin)

Abstract - The (SrCa)TiO₃(SCT) thin films are deposited on Pt-coated electrode (Pt/TiN/SiO₂/Si) using RF sputtering method at various deposition temperature. 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[kHz]. V-I characteristics of SCT thin films show the increasing leakage current with the increases of deposition temperature. The conduction mechanism of the SCT thin films observed in the temperature range of 25~100[°C] can be divided into three characteristic regions with different mechanism by the increasing current. The region 1 below 0.8[MV/cm] shows the ohmic conduction. The region 2 can be explained by the Child's law, and the region 3 is dominated by the tunneling effect.

Key Words : Thin Film, Deposition Temperature, Leakage Current

1. 서 론

산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로 소자의 소형화가 빠르게 진행되고 있으며, 이러한 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]

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 캐페시터의 충전용량을 증가시키기 위해서는 유전박막의 두께 감소, 캐페시터 면적의 증가 그리고 고유전율 재료의 도입이 이루어져야 한다.[2] 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 유전율을 가지며, 낮은 유전체 전이온도를 갖기 때문에 정전용량의 온도에 따른 변화가 적다. 또한 안정된 조성의 박막을 제조하기가 비교적 용이하므로 미래의 박막 재료로 많은 관심이 모아지

고 있다.[3]

따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF 스퍼터링법을 이용하여 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃(SCT) 박막을 증착하여 Pt/SCT/Pt 박막 구조에 대한 전기적인 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 박막 제조

본 연구에서는 전기적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SrTiO₃계 세라믹의 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃(SCT)를 RF 스퍼터링법을 이용하여 박막을 제조하였다. 실험에 사용된 기판은 P-type Pt/TiN/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며, 사양은 SiO₂-4000[Å], TiN-2000[Å], Pt-2000[Å] 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[Å]의 두께로 증착하여 사용하였다.

2.2 측정

증착된 박막의 유전상수(Dielectric Constant)은 Video Bridge 2150를 이용하여 온도범위 -150~200[°C]와 10[kHz], 1[Vrms]에서 측정하였고, 유전상수의 주파수 특성은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 1[Vrms], 0.1~1000[kHz]의 주파수 범위에서 측정하였다. 또한 SCT 박막의 전압-전류 특성 측정은 Source Measure Unit(Keithley 236)을 사용하여 10⁻¹²~10⁻⁵[A]의 전류 범위에서 전압을 일정속도로 증가하면서 증착온도에 따라 측정하였고, 측정온도

† 교신저자, 正會員 : 光云大學校 전기공학과 工博
E-mail : jinsa@emlab2.kwangwoon.ac.kr

* 正會員 : 富川大學·工博
接受日字 : 2007年 7月 25日
最終完了 : 2007年 8月 17日

의존성을 알아보기 위하여 온도범위 25~100[°C] 사이에서 측정하였다.

표 1 SCT 박막의 스퍼터링 조건

Table 1 Sputtering conditions of SCT thin films

Target(2inch)	SCT
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	200 ~ 500 [°C]
Ar : O ₂	4 : 1
Target-Substrate distance	45 [mm]
Deposition time	80 [min]

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 유전특성

그림 1은 SCT 박막의 증착온도에 따른 유전상수와 유전손실의 온도 의존성을 측정하여 나타내었다. 유전상수는 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적으로 증가하였으며, 온도범위 -80~+90[°C]에서는 거의 변화가 없고, 유전손실은 0.02 이하의 아주 양호한 값을 얻었다. 또한 각 시편의 유전손실에 대한 온도특성으로 부터 -80[°C]이하 그리고 +90[°C] 이상에서 유전손실이 약간 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 유전손실을 나타내는 원인은 여러 가지가 있으나 다음과 같은 결정 구조를 갖는 세라믹 박막에 있어서는 내부변형력과 같은 결정의 불안정성, 불순물, 격자결합 및 석출물 등을 들 수 있다. 따라서 본 연구에 사용된 시편에 있어서도 저온부의 유전손실이 증가하는 원인으로는 상전이에 따른 결정구조의 불안정성이나 조성의 불균일성에 기인한 불순물등에 의한 것으로 생각된다.[4]

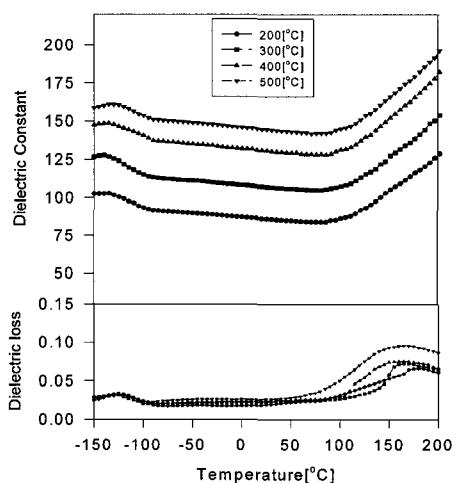


그림 1 SCT 박막의 증착온도에 따른 유전상수와 유전 손실의 온도의존성

Fig. 1 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss with deposition temperature of SCT thin film

그림 2는 증착온도에 따른 주파수 특성을 나타낸 것으로 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 100[kHz]까지는 약간씩 감소하는 경향을 보이다가 200[kHz] 이상에서 급격히 감소하였고, 유전손실은 0.1~100[kHz] 범위의 주파수에서 0.02 이하로 증착온도에 따라 커다란 차이는 보이지 않으나 200[kHz] 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.[5]

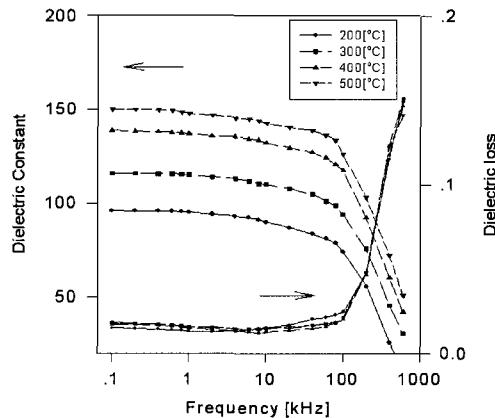


그림 2 SCT 박막의 증착온도에 따른 유전상수와 손실의 주파수 의존성

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

그림 3은 본 연구에 사용된 유전체 박막이 완화제(relaxor) 즉, 유전상수의 피이크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 600[°C]에서 열처리한 시편에 대하여 1, 10, 100[kHz]의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정한 결과를 나타내었다. 이러한 완화 현상은 Johnson 등이 제시한 바와 같이 Sr²⁺, Ca²⁺등의 A-site 공공들의 구조적인 결합이 Ti⁴⁺이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다.[6]

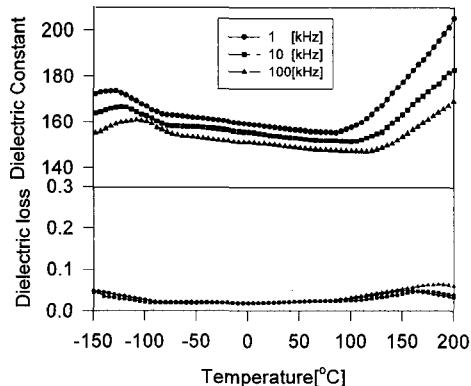


그림 3 온도의 함수로서 유전상수와 유전손실의 주파수 의존성

Fig. 3 Frequency dependence of dielectric constant and loss as a function of temperature

3-2. 전압-전류 특성

그림 4는 SCT 박막의 각 증착온도에 따른 전압-전류 특성을 측정하여 나타내었고 누설전류는 전체적으로 작은 아주 양호한 값을 얻을 수 있었다. 전계가 0.8[MV/cm] 이하에서는 전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하며, 그 이상의 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 공급의 발생이 적고 전극과 증착된 박막사이에 상호 확산에 의한 전기적인 도너(electrical donor)의 원인이 되는 불순물의 유입이 적어지기 때문으로 여겨진다. 반대로 증착온도가 높을수록 산소에 의한 공급이 많아지고 열적 스트레스에 의한 결함(defect)들이 더 발생하는 것으로 사료된다.[7] 따라서 박막의 누설 전류는 전체적으로 증착온도가 증가함에 따라 커지는 것으로 생각된다.

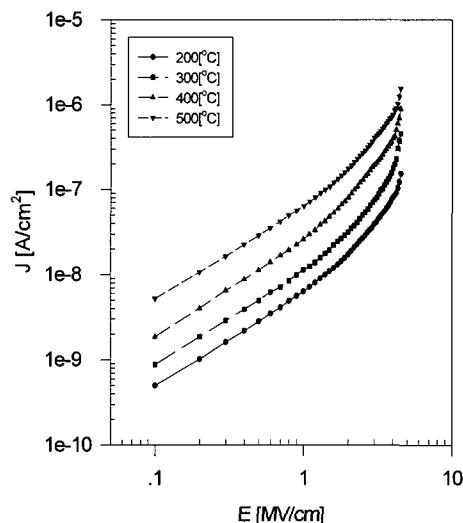


그림 4 증착온도에 따른 SCT 박막의 전압-전류 특성

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

그림 5는 SCT 박막의 600[°C]에서 열처리한 시편에 대하여 측정온도에 따른 전압-전류 특성을 나타내었다. 박막은 측정온도가 상승함에 따라 누설전류가 점진적으로 증가하였으며 모든 측정온도에서 일정한 기울기를 나타내었다. 전계가 0.8[MV/cm]까지는 누설전류가 인가전계에 거의 비례하여 증가하다가 그 이상 전계에서의 전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르고 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 얻은 전압-전류특성은 그림 5과 같이 3 영역으로 나누어 생각할 수 있었다.

(1) 제 1 영역

이 영역에서의 전류는 인가전계에 따라 거의 직선적으로 증가하며, 이온전도 이론식으로부터 저전계($eEa \ll kT$)일 때는 $J \propto E$ 이므로 이영역의 전류밀도는 전계에 비례하는 오옴의 법칙으로 설명할 수 있다. 또한 측정온도의 증가에 따

라 전류도 점차 증가하고 있는 것으로부터 전계보다는 온도에 크게 영향받고 있음을 알 수 있다. 이러한 특성으로부터 이 영역의 전도기구는 열에 민감한 이온에 의한 것으로 사료된다. 이온이 생기는 원인으로는 시료 제작시 첨가되는 각종 불순물이나 부분치환에 의해서 생긴 Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ti^{4+} 이온들이 불순물로 존재하여 이 영역에서의 전도에 기여하는 것으로 생각된다.[7] 이 영역에서 $\ln J - 1/T$ 를 Arrhenius plot의 그래프로 나타내면 그림 6과 같이 직선이 되므로 이온 호평이론을 적용할 수 있다.

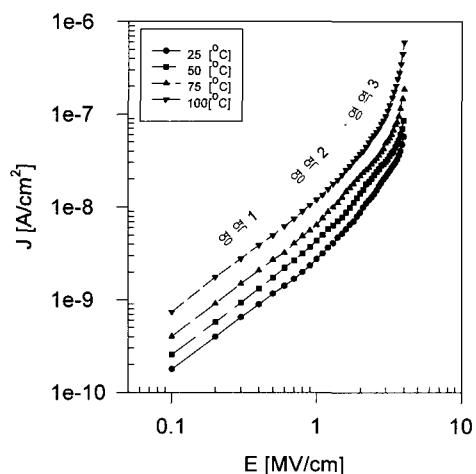


그림 5 측정온도에 따른 SCT 박막의 전압-전류 특성

Fig. 5 V-I characteristics of SCT thin films with measurement temperature

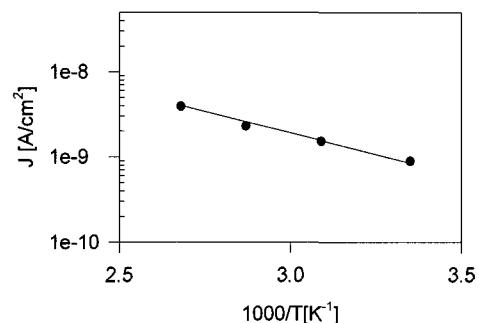


그림 6 제 1영역에서의 $\ln J - 1/T$ 특성

Fig. 6 $\ln J - 1/T$ characteristics in the 1 region.

(2) 제 2 영역

이 영역에서의 전류는 인가전계에 증가함에 따라 전류는 비직선적인 변화를 보이면서 증가함을 알 수 있다. 작은 전계의 변화에도 전류밀도가 급격히 증가하는 비오옴특성을 나타내고 있는 것으로 부터 이 영역에서의 전

도특성은 입계층(grain boundary layer)의 불순물들에 의한 전자들이나 이온들이 인가전계의 상승에 따라 활성화되면서 이들이 전도에 크게 기여하고 있는 것으로 생각된다.[8,9] 또한 전체 전류는 시료에서 주입전류와 시료내의 전류가 합해지는 경우로 식 (1)에서 나타낸 바와 같이 E^2 에 비례하여 증가하는 전형적인 Child 법칙을 따름을 알 수 있다.

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{E^2}{d} \quad (1)$$

(3) 제 3 영역

이 영역은 인가전계의 증가에 따라 전류가 급증하여 최종적으로 파괴에 이르고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 불순물이나 이온화된 이온들이 계면부근에 존재하거나 입계층에 얇게 포획되어 있다가 온도나 전계에 의하여 쉽게 활성화되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 이 영역에서의 전도특성은 온도의 영향보다는 전계에 의하여 터널전도에 이르러 곧 파괴에 이르는 것으로 사료된다.[10] 즉 이 영역에서 파괴에 이르는 현상은 인가전계의 증가에 따라 가전자대에 있던 전자들이 터널효과에 의해서 전도대로 천이(遷移)하게 되고 결국 전도대의 전자수를 급증시켜 파괴에 이르는 것으로 생각된다. 또한 터널효과에 의한 전류식 (2)로부터 $\ln(J/E^2)$ 와 $1/E$ 의 관계는 부(負)의 기울기를 갖는 직선으로 된다. 본 실험의 결과를 $\ln(J/E^2)$ 와 $1/E$ 에 대하여 도시하면 그림 7과 같다.

$$\begin{aligned} J &= \frac{2.2e^3 V^2}{8\pi h \Phi_{FN} d^2} \exp\left(\frac{-8\pi d}{2.96 h e V}\right) (2m)^{1/2} \Phi_{FN}^{3/2} \\ &= AE^2 \exp(-B/E) \end{aligned} \quad (2)$$

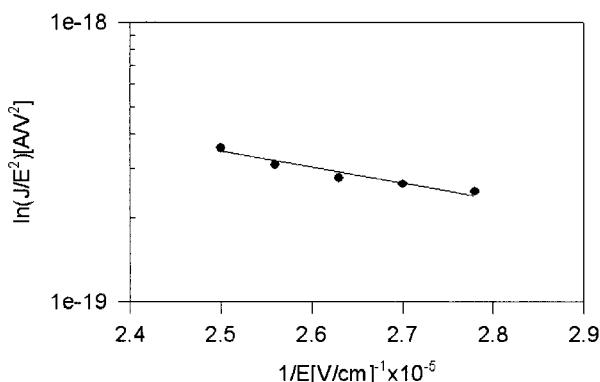


그림 7 제 3 영역에서 $\ln(J/E^2)$ 와 $1/E$ 의 관계

Fig. 7 The relation between the $\ln(J/E^2)$ and $1/E$ in the 3 region

4. 결 론

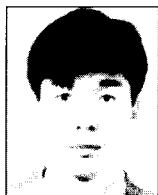
유전상수는 증착온도가 증가함에 따라 거의 비례적으로 증가하였으며, 온도범위 $-80 \sim +90 [^\circ\text{C}]$ 에서의 유전손실은 0.02 이하의 값을 나타내었다. 주파수에 따른 유전상수의 변화는

주파수 200[kHz] 이상에서 급격히 떨어짐을 알 수 있었다. 증착온도와 측정온도가 증가함에 따라 누설전류 값이 크게 증가함을 알 수 있었고, 전압-전류특성 곡선을 3 영역으로 분리한 각 영역에서의 전도기구는 제 1 영역에서의 전류는 $J \propto E$ 으로 전류밀도는 전계에 비례하는 오옴의 법칙으로 설명할 수 있었고, 제 2 영역은 인가전계가 증가함에 따라 전류는 비직선적인 변화를 보이며 전류밀도가 E^2 에 비례하여 증가하는 전형적인 Child 법칙을 따름을 알 수 있었다. 또한 제 3 영역은 인가전계의 증가에 따라 전류가 급증하여 파괴에 이르고 있는 것으로부터 전도특성은 온도의 영향을 거의 받지 않는 터널효과로 설명할 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] O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata and T. Kawai, "Dependence of dielectric and ferroelectric behaviors on growth orientation in epitaxial $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices", *Vacuum*, Vol.66, Issues(3-4), pp.397~401, 2002.
- [3] Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee and Seon-Gi Bae, "A Study on the Structural and Dielectric Properties of $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{TiO}_3$ with Sintering Conditions", *J. KIEE*, Vol.14(6), pp.460~465, 2001.
- [4] J. S. Kim, Y. C. Oh, C. W. S. Choi, M. J. Song and C. H. Kim, "Fabrication and Dielectric Properties of SCT Thin Film by RF Sputtering Method", *ISEIM* June 5~9, pp.600~603, 2005.
- [5] K. H. Kim, M. J. Keum, "Thin Film Properties by Facing Targets Sputtering System", *Applied Surface Science* 169~170, pp.410~414, 2001.
- [6] W. Johnson, L. E. Cross, F. A. Hummel, "Dielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Lons", *J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.2828~2833, 1970.
- [7] J. S. Kim, C. N. Cho, C. G. Shin and C. H. Kim, "Microstructure and Properties of SCT Thin Film by RF Sputtering Method", *ICPADM* June 1~5, pp.1100~1103, 2003.
- [8] Dong-Hoe Chung, Joon-Ung Lee, "Electrical Conduction Mechanism in ITO/Alq₃/Al Organic Light-Emitting Diodes", *Trans. of KIEEME*, vol.86(1), pp.24~28, 2004.
- [9] R. C. Neville and C. A. Mead, "Tunneling Currents in Zinc Oxide", *J. Appl. Phys.*, Vol.42, pp.5285~5290, 1970.
- [10] J. C. Fisher and I. Glaever, "Tunneling through thin insulating layers", *J. Appl. Phys.*, Vol.32(2), pp.172, 1961.

저 자 소 개



김 진 사 (金 鎭 士)

1967년 6월 22일 생. 1993년 원광대 전기공학과 졸업. 1995년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공박)

Tel : 02-940-5144, Fax : 02-940-5602

E-mail : jinsa@emlab2.kwangwoon.ac.kr



신 철 기(申 茲 基)

1966년 5월 15일생. 1988년 광운대 전기공학과 졸업(학사). 1990년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1997년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공박)

Tel : 02-940-5144