

RF Sputtering법에 의한 SrBi₂Ta₂O₉ 박막의 피로 특성

Fatigue Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Film by RF Sputtering Method

오열기*, 조춘남*, 정일형*, 김진사*, 신철기*, 최운식**, 김충혁*, 이준웅***

(Youl-Ki Oh, Choon-Nam Cho, Il-Hyeong Jung, Jin-Sa Kim, Cheol-Ki Shin,
Woon-Sik Choi, Chung-Hyeok Kim, Joon-Ung Lee)

Abstract

Annealing dependencies of the fatigue properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films were observed as function of substrate temperature(400-500°C) by the rf magnetron sputtering method. With increasing annealing temperature from 600°C to 850°C, fluorite phase was crystalized to 650°C and Bi-layered perovskite phase was crystalized above 700°C. The fatigue characteristics of SBT thin films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrate did not change up to 10¹⁰ switching cycles.

Key Words(중요용어) : SrBi₂Ta₂O₉ thin film, RF magnetron Sputtering, Fatigue, Annealing, Substrate

1. 서론

최근 강유전체 박막은 높은 피로저항력(fatigue resistance) 때문에, 비휘발성 메모리의 응용분야로써 광범위하게 연구되고 있다. 강유전체 메모리(FRAM, ferroelectric random access memory)는 EEPROM, FLASH EEPROM 등과 같은 기타의 비휘발성 메모리와 비교하여, 데이터 전달 속도, 피로(fatigue)특성, 동작전압 등에서 훨씬 우수한 특성을 지니고 있다. 특히 FRAM은 아주 낮은 소비전력을 가지므로 집적 회로(Integrated circuit) 카드시스템에 사용되는 조건을 아주 잘 만족하고 있다.^{1) 2)}

FRAM용 강유전체 박막재료로 가장 널리 연구된 재료는 PZT계 재료이며, PZT 박막은 유전율이 높고 항전력이 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 지니고 있으나 동시에 누설전류가 크고 절연과피전압이 낮으며 잔류분극이 방치시간 및 스위칭 횟수에 따라 감소하는 노화(aging)와 피로(fatigue) 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다. 최근에 이러한 단점들, 특히 실제 응용시 최대의 문제가 되는 피로(fatigue) 현상을 크게

개선한 비스무스계 층상 페로브스카이트(Bi-layered perovskite)재료 중 하나인 SrBi₂Ta₂O₉(SBT) 박막과 PZT 박막의 강유전체 및 전기적 특성을 비교하면, SBT 박막이 fatigue, imprint, retention, leakage current 등의 특성에서 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있다. SrBi₂Ta₂O₉(SBT) 페로브스카이트 물질들은 Pt 전극을 가질 때 높은 fatigue 저항력 때문에 비휘발성 FRAM(NVFRAM)에 응용할 수 있는 전도유망한 물질로서 연구되어지고 있다. Pt/SBT/Pt 캐패시터는 일반적으로 약 10¹¹ switching cycles 까지 좋은 fatigue 특성을 가지고 있다.³⁾⁻⁶⁾

SBT 박막은 sol-gel, pulsed laser ablation deposition, metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) 기술 등에 의해서 제작되어 왔다. 최근에 SBT 박막을 성장시키는데 radio frequency magnetron sputtering 기술을 사용하고 있다. SBT 강유전체 박막에 대하여 현재까지 발표되고 있는 연구과제들은 대부분이 Sol-gel 법 및 MOCVD 등을 이용하여 SBT 박막을 제조한 것들이며, 이 경우 결정화를 위한 열처리온도가 PZT보다 100°C 이상 온도인 800°C 근처라고 보고되고 있다.^{7) 8)}

따라서 본 연구에서는 sol-gel, MOD, 레이저 용체 증착법과는 달리 증착 및 조성제어가 용이하고 안정

* 광운대학교 전기공학과

** 대불대학교 전기전자공학과

*** 한국전기전자재료학회 회장

성과 재현성이 뛰어나 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF 마그네트론 스퍼터링 방식을 이용하여 다양한 기판온도(400~500°C)에서 SBT 박막을 제조하였으며, 열처리조건의 변화(600~850°C)에 따른 SBT 박막의 결정화 거동, 미세구조와 fatigue 특성을 측정하고자 하였다.

2. 실험 및 측정

2.1 박막제조

표1. SBT 박막 제작의 스퍼터링 조건

Substrate	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
Base pressure	1.2×10 ⁻³ [Torr]
Sputtering pressure	2×10 ⁻² [Torr]
RF power	140[W]
Sputtering gas	Ar : O ₂ = 1 : 1
Substrate temperature	400 ~ 500[°C]
Annealing temperature	600 ~ 850[°C]
Annealing time	30[min]

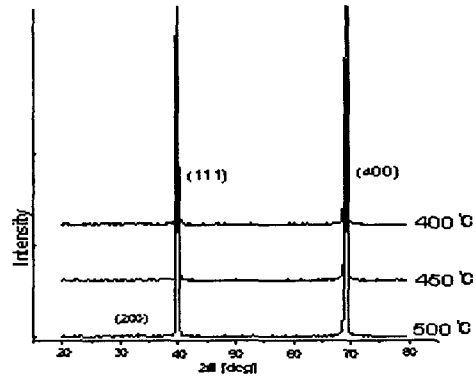
본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 SrCO₃, Bi₂O₃, Ta₂O₅ 등의 시료를 사용하였으며, 시료는 기본 조성식 SrBi₂Ta₂O₉(SBT)으로 타겟을 제조하였다. 또한 우리는 타겟을 제조하기 위해서, 900°C(1h)에서 하소하였으며, 1100°C(1h)에서 소결하였다. SBT 박막은 rf 스퍼터링 방식에 의해서 Pt(3000Å)/TiO₂(200Å)/SiO₂(1500Å)/Si(p type 100) 기판 위에서, 400~500°C의 다양한 기판온도에서 증착되어졌다. 그리고 증착된 박막은 600~850°C 산소분위기에서 30분간 열처리하였다. 상부전극은 스퍼터링법과 열증착법을 이용하여 Pt 전극을 직경 0.25mm으로 사용하였으며, 두께는 1500Å이었다.

2.2 측정

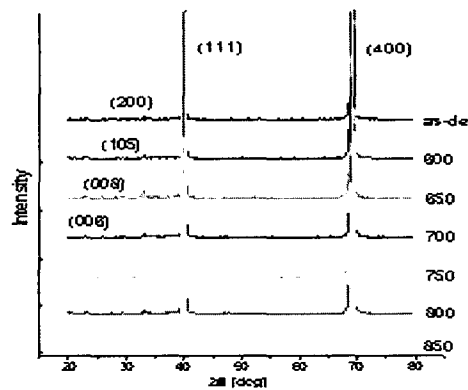
Si 기판 위에 증착하여 얻은 SBT박막에 대한 결정립과 표면상태를 관찰하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscope : SEM)을 이용하였다. 열처리온도에 따른 결정구조변화는 X선회절분석법(X-ray diffraction : XRD)을 이용하여 분석하였으며, 피로(fatigue) 특성은 Radiant사의 RT-66A ferro

electric tester를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰



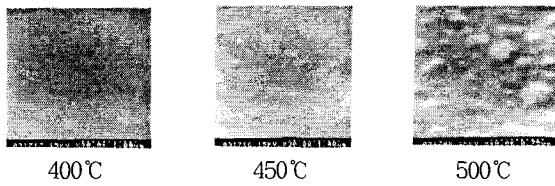
(a) 기판 온도 : 400 ~ 500°C



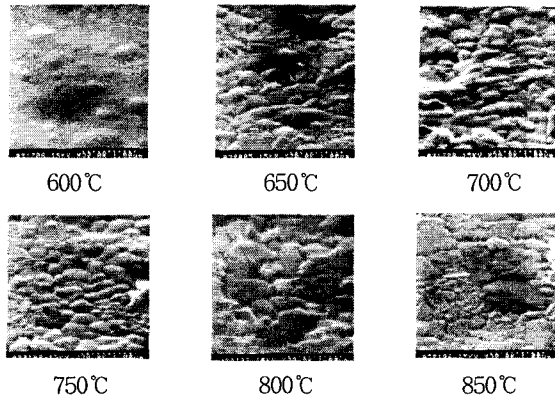
(b) 500°C (열처리 온도 : 600 ~ 850°C)

그림 1. 기판온도와 열처리온도의 변화에 따른 SBT 박막의 XRD 회절모양

그림1(a)는 각각 기판온도가 400~500°C에서 증착한 SBT 박막의 XRD pattern인데, (111), (400), (200)면의 회절강도가 기판온도의 증가에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 그림 1(b)는 열처리 온도변화에 따른 XRD pattern을 보여주고 있다. 그림에서 보여지는 것처럼, (006) (008)면의 peak는 650°C이하에서는 뚜렷하게 나타나지만, 열처리온도의 증가와 함께 감소하고 있다. 반면에 열처리온도가 750°C일 때, (105), (111), (400) (200)면의 회절 peak는 증가하지만 (006), (008)면의 peak는 감소하고 있음을 볼 수 있다. 기판온도 500°C에서 제작한 SBT 박막의 결정화는 750~800°C에서 열처리되었을 때 가장 적합한 것을 알 수 있다.



(a) 다양한 기판온도에 따른 SBT 박막의 SEM 사진



(b) 열처리온도에 따른 SBT 박막의 SEM
(기판온도 : 500°C)

그림 2 기판온도와 열처리온도의 변화에 따른 SBT 박막의 SEM 사진

그림 2(a)는 기판온도에 따른 SBT 박막의 SEM 사진을 보여주고 있다. 기판온도 450°C에서 증착되어진 박막은 작은 결정립을 형성하며, 500°C에서 제작된 SBT 박막에서 우리는 결정립을 확연하게 관찰할 수 있었다. 그림 2(b)는 기판온도 500°C에서 증착하여, 다양한 온도에서 열처리된 SBT 박막의 결정립을 보여준다. 600°C에서 성장하기 시작해서 700°C에서는 결정들이 크게 성장하였으며, 750°C에서는 결정립들이 고르게 성장되어 있음을 볼 수 있다.

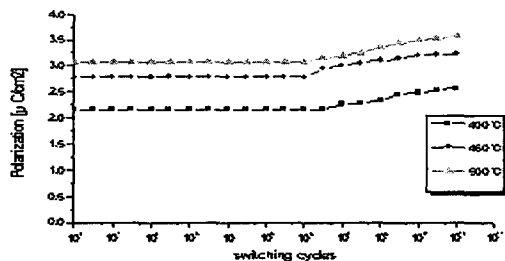


그림 3. 다양한 기판온도에 따른 SBT 박막의 fatigue 특성(기판온도 : 400, 450, 500°C)

그림 3은 다양한 기판온도에 따른 SBT 박막의 fatigue 거동을 보여주고 있고, 본 논문에서 측정된 fatigue 특성은 10⁶ cycles 부근에서 분극(P_r)이 서서히 증가하고 있으며, 10¹⁰cycles까지 좋은 fatigue 특성을 보여주고 있다.

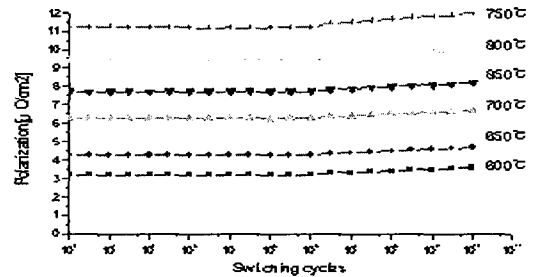


그림 4. 다양한 열처리온도에 따른 SBT 박막의 fatigue 특성(기판온도 : 500°C)

그림 4는 다양한 열처리온도에 따른 SBT 박막의 fatigue 특성을 보여주고 있다. 그림 4에서 보여지는 것처럼, P_r 값이 10⁶에서 10⁸ cycles에서 증가하는 양상을 보여주고 있다. 750°C에서 분극값은 거의 11.73 μC/cm² 으로 측정되었다. 전계를 인가했을 때, 캐패시턴스의 증감의 원인은 전극과 강유전체 계면에서 산소 기공의 이동과 축적의 원인이 되는 전극과 SBT 계면에서 nonplar 또는 전도영역의 형성에 기인하는 것으로 사료된다.^{9) 10)}

4. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법(기판온도 : 400-500°C)에 의해 증착한 후 다양한 온도(600-850°C)에서 열처리한 SBT 박막의 구조적 특성 분석과 fatigue 특성은 다음과 같다.

- 1) SEM 분석의 결과, SBT 박막은 650°C에서 결정화가 시작되어 750°C에서 고르게 결정화가 이루어졌다.
- 2) XRD 분석에서, 열처리온도가 750°C일 때 (105), (111), (200), (400) peak가 증가하고 (006), (008) 회절 peak가 감소함을 확인할 수 있었다. 가장 적합한 열처리 온도는 750°C인 것으로 확인하였다.
- 3) SBT 박막의 분극은 10¹⁰ cycles 이후에도 거의 열화되지 않았다.

참고 문헌

- [1] Seshu B, Dilep P. Vijay, X. Zhang, and Baoping He et al. "Orient growth of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films" American Institute of Physics 1996.
- [2] Kazushi, A. Takashi, H. and Yoichi Miyasaka et al. "Preparation and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films", American Institute of Physics 1995.
- [3] Kaoru Miura and Masahiro Tanaka et al, "The effect of Bi ions substituting at the Sr site in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", Jpn. J Appl. Vol. 37(1998).
- [4] Shin-ichi Ohfuji and Manabu Itsumi et al. "Effects of annealing in Ar gas on ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films" Jpn. J Appl. Vol. 37(1998).
- [5] J. M. Benedetto, M. L. Roush et al. "The temperature dependence of ferroelectric imprint", Integrated Ferroelectrics, Vol. 1, 1995.
- [6] Masakazu Hamada, Hitoshi Tabata et al. "Size effect of ielectric properties in Bi-based layer-structured ferroelectric films", Jpn. J Appl. Vol. 37(1998).
- [7] Takehiro Nohuchi, Takashi Hase et al. "Analysis of the dependence of ferroelectric properties of SBT thin films on the composition and process temperature". Jpn. J Appl. Vol. 35(1996).
- [8] C. I. Cheon, J. S. Kim, D. L. Kwong et al, "Electrical Properties of SBT Ferroelectric Thin Films Prepared by MOD", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Eng., Vol.12, No. 2, pp. 151-157, 1999.
- [9] C. H. Yang, S. G. Yoon, H. G. Kim et al, "The Correlation Between Composition and Preferred Orientation of Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films", Electrochemical and Solid-State Letter No. 2, pp. 39-42, 1999.
- [10] Z. G. Zhang, J. S. Liu, H. M. Chen et al, "Fatigue characteristics of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films prepared by metalorganic decomposition", Applied Physics Letters, Vol. 73, No. 6, 1998.