

열처리 온도에 따른 Pt/SBT/Pt 커패시터의 피로특성

Fatigue Properties of SBT capacitor with annealing temperatures

조춘남, 김진사, 오용철, 신철기, 최운식, 김충혁, 송민중, 이준웅

(C.N. Cho*, J.S. Kim*, Y.C. Oh*, C.G. Shin*, W.S. Choi**, C.H. Kim*, M.J. Song***, J.U. Lee****)

Abstract

The $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ (SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO₂/ SiO₂/Si) using RF magnetron sputtering method. With increasing annealing temperature from 600[°C] to 850[°C], Bi-layered perovskite phase was crystallized above 650[°C]. The dielectric constant is 213 at annealing temperature of 750[°C] and dielectric loss have a stable value within 0.1. Leakage current density is 1.01×10^{-8} A/cm² at annealing temperature of 750[°C]. The fatigue characteristics of SBT thin films did not change up to 10¹⁰ switching cycles.

Key Words : Rf magnetron sputter, SBT, remanent polarization, fatigue, ferroelectricity

1. 서론

최근 분극피로에 의한 특성 열화가 없는 새로운 강유전체 박막으로서 층상 페로브스카이트 구조의 SBT 박막을 FRAM 기억소자에 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^[1] 현재까지 FRAM 소자에 사용하기 위한 박막 재료로는 강유전성이 우수한 PZT가 가장 많이 연구되었으며, 전극재료로는 전기전도도가 높고, 화학적·열적 안정성이 우수하며 또한 PZT 박막에 대한 접착력이 우수한 Pt가 사용되고 있다. 그러나, Pt/PZT/Pt 구조의 강유전체 박막 커패시터는 기억소자에 적용시 분극 반전의 회수가 증가함에 따라 잔류분극 즉, 스위치 전하의 양이 감소하는 강유전성의 피로현상이 가장 큰 문제점으로 대두되고 있다.^[2]

따라서 최근 분극피로에 의한 특성 열화가 없는 새로운 강유전체 박막으로서 층상 페로브스카이트 구

조의 $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) 박막을 FRAM 기억소자에 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) 박막을 제조하기 위한 제조공정으로 Sol-gel, MOD(metalorganic deposition), MOCVD, Pulsed laser ablation, Co-sputtering 등이 연구되고 있으나 제조공정의 열처리 온도가 약 800°C 정도로 박막 표면의 입자 증진 밀도와 Morphology가 불균일하게되는 또 다른 문제점을 내포하고 있다.^[3]

따라서, 본 연구에서는 비교적 안정성과 재현성이 우수한 magnetron sputtering 방법을 사용하여 열처리 온도를 이용하여 SBT 커패시터의 피로특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 SBT 타겟 및 박막 제조

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 $SrCO_3$ (99.99%), Bi_2CO_3 (99.9%), Ta_2O_5 (99.99%) 등의 시료를 사용하였으며, 1000[°C](2h)에서 하소하여, 1100[°C](1h)에서 소결하였다.

* 광운대 전기공학과

** 대불대 정보공학과

*** 광주보건대학 의료정보공학과

****한국전기전자재료학회 명예회장

$Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_{2}O_{9}$ (SBT) 박막을 증착하기 위하여 기판은 Pt/TiO₂/SiO₂/Si를 사용하였으며 표 1과 같은 조건으로 400[°C]의 기판온도에서 증착하였다. 증착된 박막은 600~850[°C]에서 30분간 열처리하였으며 α -step으로 측정된 열처리후 최종박막의 두께는 약 300nm였다.

상부전극은 SBT 박막의 강유전체 특성을 측정하기 위하여 직경이 0.1mm인 mask를 이용하여 SBT 박막 위에 Pt를 DC sputtering하여 증착한 후 열처리한 온도와 같은 온도에서 다시 열처리하였다. 이렇게 제조된 박막의 피로특성은 Radiant사의 RT-66A ferroelectric tester로 측정하였으며, 또한 유전특성은 HP 4192A impedance analyzer로 측정하였으며, 박막의 누설전류 밀도(leakage current density)는 HP4155A semiconductor parameter analyzer를 이용하여 0.2V씩 전압을 증가시키면서 측정하였다.

표 1. SBT박막의 스퍼터링 조건

Sputtering Condition	Values
Target	SBT(2 inch)
Substrate	p-type Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)
Base pressure	5×10^{-6} [Torr]
Working pressure	2×10^{-2} [Torr]
RF power	100[W]
Annealing temperature	600~850°C
Ar : O ₂	1 : 1
Annealing time	30[min]

3. 결과 및 고찰

그림1은 400°C에서 증착한후 600°C~850°C에서 열처리한 SBT 박막의 X-ray 회절모양이다. 그림으로부터 열처리 온도가 증가할수록 (105) 피크는 증가하는 것을 볼 수 있으며 750[°C] 이후에는 거의 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 그림으로부터 열처리 온도가 650°C이상일 때 SBT 층상구조의 강유전상이 결정화됨을 관찰할 수 있으며 SBT박막의 결정화 및 결정성장은 열처리온도 750[°C]에서 가장 양호한 결정화를 보이는 것으로 사료된다.

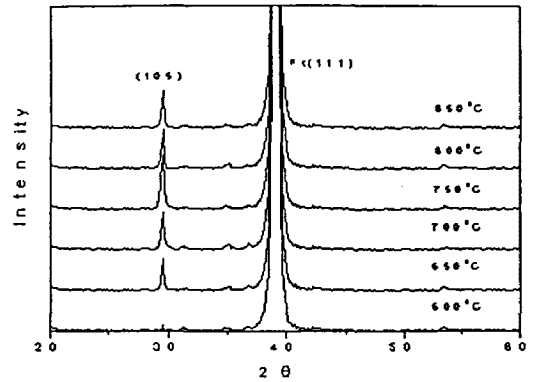


그림1. 열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 X-ray 회절모양

열처리 온도에 따른 SBT 박막의 미세구조 변화는 그림2와 같다. 그림 2의 SEM 사진으로부터 600°C에서 열처리한 박막은 미세한 입자를 보이고 있다. 열처리온도가 증가되었을 때는 입자들이 성장하여 평균입자 크기가 증가되었으며 열처리온도가 750°C인 박막의 경우 입자들이 막대모양으로 성장하였고 평균입자크기가 더욱 크게 증가되었다. 또한 큰 막대모양의 입자들 사이에 작은 입자들이 함께 존재함을 볼 수 있다. 열처리온도가 800°C와 850°C인 시편들의 경우 그림에서 볼 수 있는 것처럼 750°C에서 열처리한 시편과 유사한 미세구조를 보이고 있으나 열처리온도가 증가함에 따라 막대모양의 입자는 조금씩 성장하고 있고 이들 막대모양의 입자들 사이에 함께 존재하고 있던 작은 입자들이 점차 사라지면서 평균입자크기와 기공율이 동시에 약간씩 증가하고 있음을 관찰할 수 있다.

그림 3은 SBT 박막의 열처리온도에 따른 유전율의 변화를 나타낸 것이다. 주파수 10[kHz], 다양한 열처리 온도에서 측정된 유전율은 열처리 온도가 증가함에 따라 증가되었으나 800[°C] 이후에 다시 감소되었다. 이러한 유전율의 증가는 증착온도가 증가됨에 따라 박막의 결정성이 향상되는 결과로 해석할 수 있으며, 그림2의 SEM 사진의 결과와도 일치함을 알 수 있다. 그러나 800[°C]이상 열처리된 박막의 유전상수가 감소되는 현상을 보이는 것은 열처리온도의 증가에 따라 평균입자 크기는 약간씩 증가하지만 이와 동시에 기공률이 증가하기 때문이라고 판단된다. 또한 열처리온도 750[°C]에서 유전율이 가장 큰 값을 나타내었는데 이것은 SBT 박막의 유전상수의 크기가 열처리한 시편의 미세구조에서 볼 수 있는

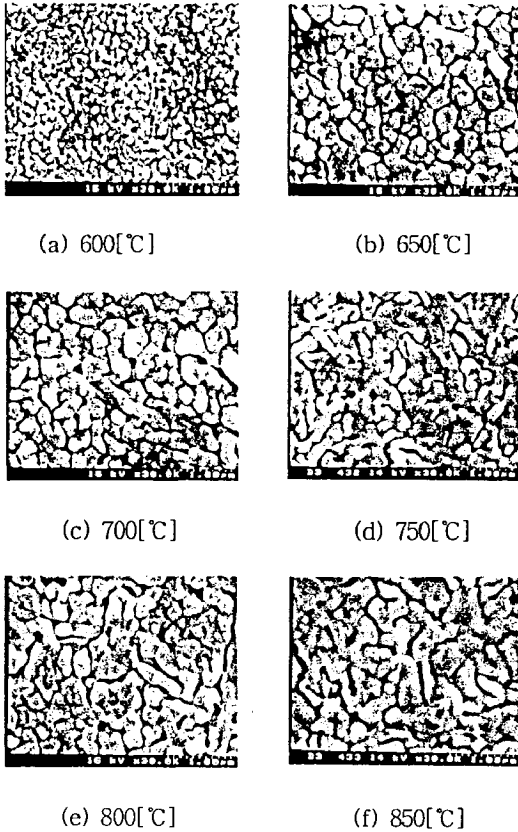


그림 2. 열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 주사전자현미경 사진

작은 입자들이 사라지고 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자에 지배되기 때문에 생각된다.^[4]

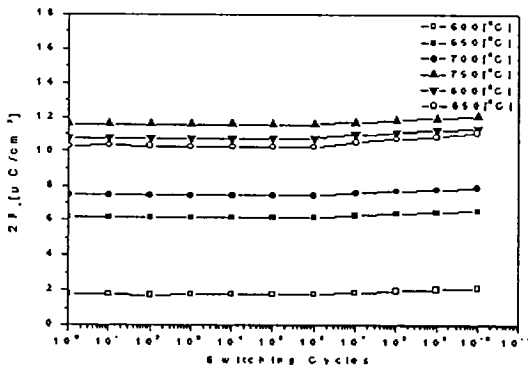


그림 3. 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 피로 특성

다양한 온도에서 열처리한 시편에 5V를 인가하였을 때의 비휘발성 분극(non-volatile polarization)의 변화를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 그림에서 볼수 있는 것처럼 10^{10} cycle 까지 비휘발성 분극이 감소하지 않은 우수한 피로 특성(fatigue characteristics)을 보였다.

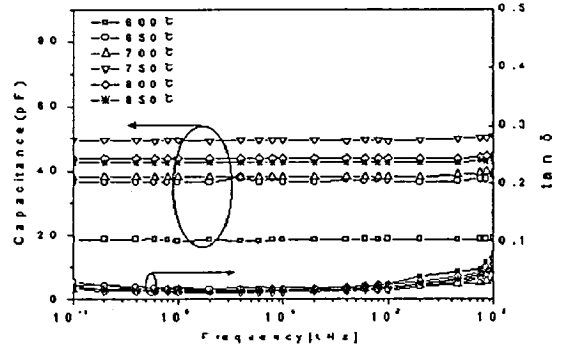


그림 4 SBT 박막의 열처리온도에 따른 정전용량과 손실의 주파수 의존성

그림 4는 열처리 온도 600~850[°C]에서 30분 동안 열처리한 SBT박막의 주파수 특성이다. 주파수가 증가함에 따라 정전용량은 100[kHz]까지 일정하다가 200[kHz]이후에 약간씩 증가하며, 유전손실도 주파수의 증가에 따라 약간씩 감소하다가 200[kHz]이후에 약간씩 증가하였다.

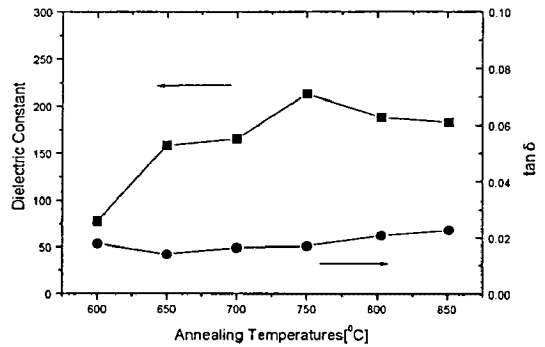


그림 5. 열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 유전상수의 변화

열처리 온도에 따른 유전상수의 변화는 그림 5에 나타내었다. 열처리 온도에 따른 유전상수는 750°C에서 가장 큰 213을 나타내었다. 이것은 SBT 박막의 유전상수의 크기가 열처리한 시편의 미세구조에서

볼 수 있는 작은 입자들이 사라지고, 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자에 지배되기 때문으로 생각된다.^[5]

그림 6는 열처리온도에 따른 SBT 캐패시터의 누설전류 밀도(leakage current density)의 변화이다. 열처리 온도가 650℃에서 750℃으로 증가할 때 SBT 캐패시터는 누설전류밀도가 10^{-8} 에서 10^{-7} A/cm² 사이의 값을 나타내었으며 거의 유사한 I-V 특성을 보이고 있다.

또한 열처리온도가 750℃이상 증가하면 인가전압이 낮은 영역에서 누설전류밀도가 감소하는 현상을 보였으며 850℃에서 열처리한 시편은 다른 시편보다 낮은 전압에서 절연과피가 발생하였다.

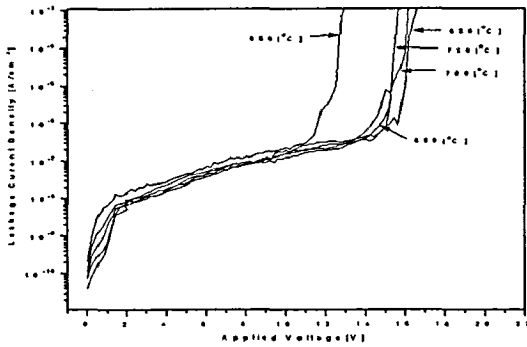


그림6. 다양한 열처리 온도에서 SBT 캐패시터의 누설전류 밀도

열처리온도가 증가함에 따라 유전상수와 전류밀도 값의 증가는 입자크기의 증가에 기인된 것으로 판단되며, 750℃이상 열처리된 박막의 누설전류 특성이 감소되는 현상을 보이는 것은 열처리온도의 증가에 따라 평균입자 크기는 약간씩 증가하지만 이와 동시에 기공률이 증가하기 때문이라고 판단된다.

4. 결 론

RF 마그레트론 스퍼터링 방법으로 제조된 SBT 캐패시터의 열처리 온도에 따른 강유전 특성과 전기적 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1) X선 회절 분석 및 전자현미경 관찰로부터 SBT 박막은 650℃ 부근에서 결정화가 시작되어 750℃ 부근에서 완전한 결정화가 이루어 졌으며, 구형의 작은 입자에서 막대모양으로 입자성장이 일어남을 관찰할수 있었다.

2) 열처리온도가 증가함에 따라 유전상수의 증가를

나타내었으며, 750[℃]이상에서 다시 감소함을 확인할수 있었다. 또한 주파수 증가에 따른 정전용량은 거의 변화가 없었으며 유전손실도 0.1이하의 아주 양호한 값을 얻을수 있었다.

3) 열처리온도에 따른 SBT 박막의 유전특성은 750℃에서 열처리된 박막이 가장 우수한 특성을 나타내었으며 유전상수와 누설전류 밀도(leakage current density)는 각각 213, 1.01×10^{-8} A/cm²을 나타내었다.

참고 문헌

- [1]. C. I. Kim et al, Bulletin of the Korea Institute of Electrical and Electronic Material Engineering, Vol.13, No.4, pp33~38(2000)
- [2]. Kaoru Miura et al, "The effect of Bi ions substituting at the Sr site in SrBi₂Ta₂O₉", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37(1998)
- [3]. Shin-ichi et al, "Effects of annealing in Ar gas on ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin film", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37(1998)
- [4]. S. Y. Chen et al, "Aging behavior and recovery of polarization in Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉ thin films", J. Appl. Phys, Vol.87, No.6 , pp3050~3055, (2000)
- [5]. T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K.Ogi, "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34, No. 9B, pp. 5096-5099, 1995