

열처리에 따른 SBT 캐패시터의 분극특성

Polarization properties of SBT capacitor with annealing temperatures

조춘남, 김진사, 신철기, 정일형, 이상극 이동규, 정동희, 김충혁, 이준웅

(C.N. Cho*, J.S. Kim*, C.G. Shin*, I.H. Jung*, S.G. Lee*, D.K. Lee*, D.H. Jung*, C.H. Kim*, 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 post-annealing temperature from 600[°C] to 850[°C], Bi-layered perovskite phase was crystallized above 650[°C]. The maximum remanent polarization and the coercive electric field is 11.60[μ C/cm²], 48[kV/cm] respectively.

The leakage current density of SBT capacitor at post-annealing temperature of 750[°C] is 1.01×10^{-8} A/cm² at 100[kV/cm]

Key Words : Rf magnetron sputter, SBT, remanent polarization, coercive electric field, ferroelectricity

1. 서 론

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 전기 전도도가 높고, 화학적·열적 안정성이 우수하며 또한 PZT 박막에 대한 접착력이 우수한 Pt가 사용되고 있다. 그러나, Pt/PZT/Pt 구조의 강유전체 박막 캐패시터는 기억소자에 적용시 분극 반전의 회수가 증가함에 따라 잔류분극 즉, 스위치 전하의 양이 감소하는 강유전성의 피로현상이 가장 큰 문제점으로 대두되고 있다.^[2,3] 따라서 최근 분극피로에 의한 특성 열화가 없는 새로운 강유전체 박막으로서 층상 페로브스카이트 구조의 $SrBi_2Ta_2O_9$ (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 후

속열처리 온도가 약 800°C 정도로 박막 표면의 입자 증진 밀도와 Morphology가 불균일하게되는 또 다른 문제점을 내포하고 있다.^[4-6]

따라서, 본 연구에서는 비교적 안정성과 재현성이 우수한 RF magnetron sputtering 방법을 사용하여 후속열처리 온도를 이용하여 SBT 캐패시터의 전기적특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

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. $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ (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 300nm 였다.

상부전극은 SBT 박막의 강유전체 특성을 측정하기 위하여 직경이 0.1mm인 mask를 이용하여 SBT 박막 위에 Pt를 DC sputtering하여 증착하였다. 이렇게 제조된 박막의 강유전특성인 P-E(Polarization-

* 광운대 전기공학과

** 한국전기전자재료학회

electric field) 이력곡선은 Radiant 사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다. 또한 박막의 누설전류 밀도(leakage current densit

층상구조의 강유전상이 결정화됨을 관찰할수 있으며 SBT박막의 결정화 및 결정성장은 후속열처리온도 750[°C]에서 가장 양호한 결정화를 보이는 것으로 사료된다.

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

3.1 SBT 박막의 구조적 특성

후속열처리 온도에 따른 SBT 박막의 미세구조 변화는 그림1와 같다 그림 1의 SEM 사진으로부터 600°C에서 후속열처리한 박막은 미세한 입자를 보이고 있다. 후속열처리온도가 증가되었을 때는 입자들이 성장하여 평균입자 크기가 증가되었으며 후속열처리온도가 750°C인 박막의 경우 입자들이 막대모양으로 성장하였고 평균입자크기가 더욱 크게 증가되었다. 또한 큰 막대모양의 입자들 사이에 작은 입자들이 함께 존재함을 볼수 있다. 후속열처리온도가 800°C와 850°C인 시편들의 경우 그림에서 볼수 있는 것처럼 750°C에서 후속열처리한 시편과 유사한 미세구조를 보이고 있으나 후속열처리온도가 증가함에 따라 막대모양의 입자는 조금씩 성장하고 있고 이들 막대모양의 입자들 사이에 함께 존재하고 있던 작은 입자들이 점차 사라지면서 평균입자크기와 기공율이 동시에 약간씩 증가하고 있음을 관찰할수 있다. 그림2은 400°C에서 증착한후 600°C~850°C에서 후속열처리한 SBT 박막의 X-ray 회절모양이다. 그림으로부터 후속열처리 온도가 증가할수록 (105) 피크는 증가하는 것을 볼 수 있으며 750[°C] 이후에는 거의 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 그림으로부터 후속열처리 온도가 650°C 이상일 때 SBT

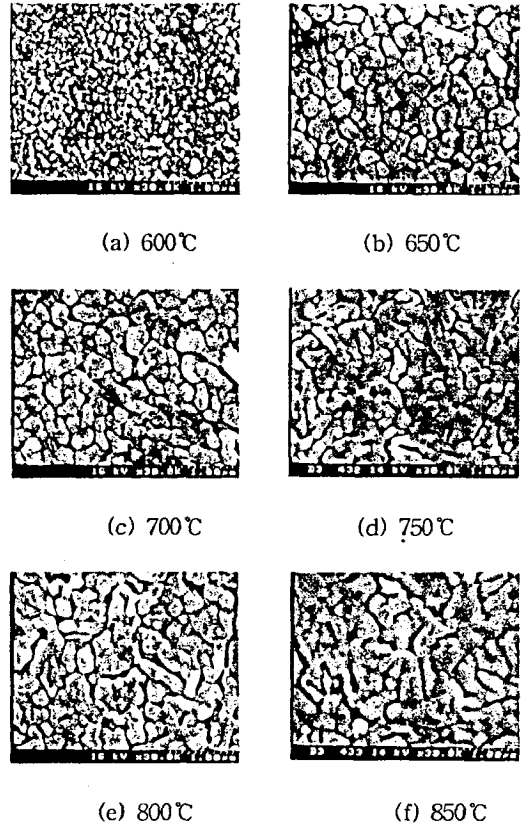


그림 1. 후속열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 주사전자현미경 사진

열처리온도에 따른 P-E 특성의 변화를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 그림에서 볼수 있는 것처럼 600°C에서 열처리한 시편의 경우 거의 선형적인 P-E 특성을 보이고 있으며 650°C 이상의 온도에서 열처리한 시편들은 모두 전형적인 강유전상의 이력곡선을 보이고 있다.

750°C에서 열처리한 시편의 P-E 이력곡선이 700°C에서 열처리한 시편보다 훨씬 발달된 모양을 보이고 있다. 또한 750°C이상에서 열처리한 시편들의 P-E 곡선과 750°C에서 열처리한 시편은 거의 같은 모양을 보이고 있으며 열처리온도가 증가함에 따라 잔류분극 값(remnant polarization)은 거의 일정하지만 최대 분극 값(P_{max})이 약간씩 감소하면서 포화됨을 볼수 있다.

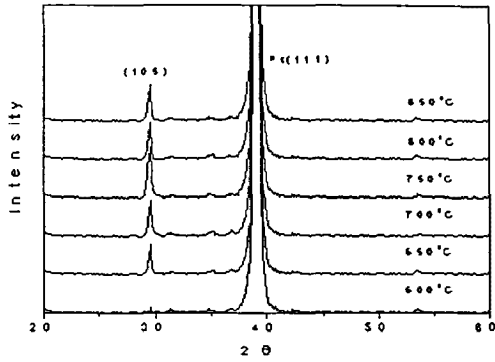


그림2. 후속열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 X-ray 회절모양

열처리 온도가 750°C에서 850°C로 증가될 때 P-E 곡선이 더욱 포화된 모습을 보이는 것은 750°C에서 열처리한 시편의 미세구조에서 불수 있는 작은 입자가 사라지고 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자들만 존재하기 때문이라고 생각된다. 또한 750°C에서 열처리한 시편의 경우 잔류분극(2P_r)값과 항전계값(E_c)은 약 11.60[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]과 48[kV/cm]이었으며 이것은 타연구자에 의해 보고된 값보다 약간 향상된 결과를 나타내었다.^[7]

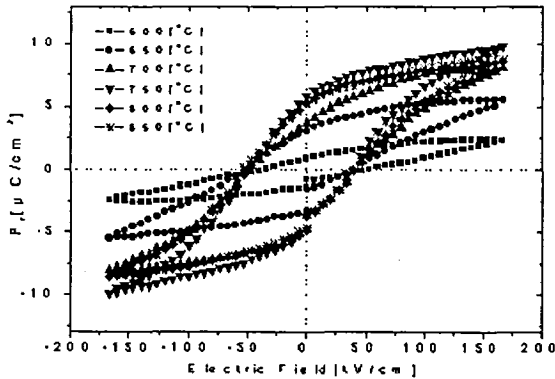


그림3. 열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 P-E 특성

후속열처리 온도에 따른 유전상수의 변화는 그림4에 나타내었다. 후속열처리 온도에 따른 유전상수의 변화는 750°C에서 가장 큰 213을 나타내었다. 이것은 SBT 박막의 유전상수의 크기가 후속열처리한 시편

의 미세구조에서 불수 있는 작은 입자들이 사라지고 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자에 지배되기 때문으로 생각된다.

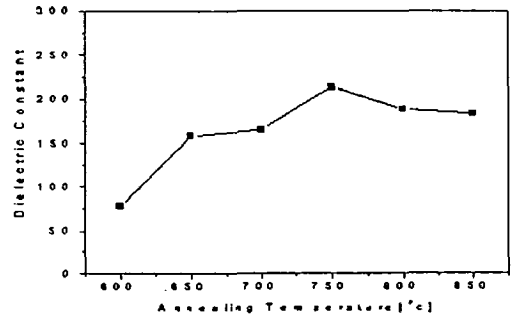


그림4. 후속열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 유전상수의 변화

SBT 캐패시터의 후속열처리 온도에 따른 정전용량-인가전압(Capacitance-Voltage)특성의 변화는 그림5과 같다. 600°C에서 후속열처리된 SBT 캐패시터는 인가전압에 따른 정전용량의 변화가 거의 없었으며, 700°C이상의 온도에서 후속열처리된 시편의 C-V 곡선은 모두 전형적인 강유전체에서 관찰되는 비선형적인 나비모양(nonlinear butterfly shape)을 보이고 있다.

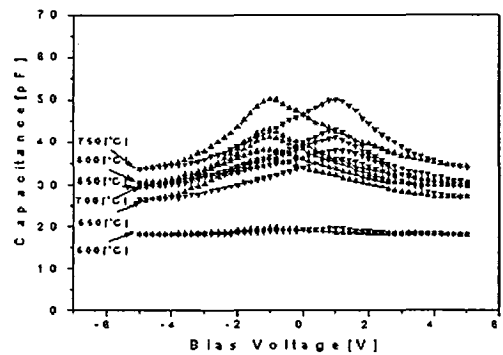


그림5. 후속열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 정전용량-전압특성

그림 6은 후속열처리온도에 따른 SBT 캐패시터의 누설전류 밀도(leakage current density)의 변화이다. 후속열처리 온도가 600°C에서 750°C으로 증가할 때 SBT캐패시터는 누설전류밀도가 10^{-8} 에서 $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 사이의 값을 나타내었으며 거의 유사한 I-V 특성을 보이고 있다. 또한 후속열처리온도가 750°C이상 중

가하면 인가전압이 낮은 영역에서 누설전류밀도가 감소하는 현상을 보였으며 850°C에서 후속열처리한 시편은 다른 시편보다 낮은 전압에서 절연과피가 발생하였다.

또한 그림 3에서와 같이 750°C에서 후속열처리한 시편의 정전용량이 가장 큰 값을 보이고 있다. 강유전체의 C-V 곡선에서 최대정전용량(C_{max})과 최소정전용량(C_{min})의 차이는 분역벽 이동(domain wall motion)이 강유전 분극 값(ferroelectric polarization)에 기여하는 정도로써 그림에서 750°C에서 후속열처리된 시편이 가장 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다. 또한 750°C에서 후속열처리한 SBT 박막의 경우 가장 우수한 누설전류특성을 보였으며 약 $1.01 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 이었다.

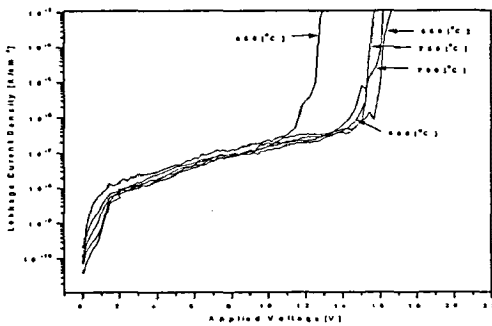


그림6. 후속열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 누설전류 밀도

후속열처리온도가 증가함에 따라 유전상수와 전류 밀도 값의 증가는 입자크기의 증가에 기인된 것으로 판단되며, 750°C 이상 후속열처리된 박막의 유전상수와 누설전류 특성이 감소되는 현상을 보이는 것은 후속열처리온도의 증가에 따라 평균입자 크기는 약간씩 증가하지만 이와 동시에 기공률이 증가하기 때문이라고 판단된다.

4. 결론

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

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

2) 750°C에서 후속열처리된 SBT 박막의 경우 가장 우수한 강유전 특성을 나타내었으며, 잔류분극(2Pr) 값과 항전계(E_c)는 각각 약 $11.60 \mu\text{C/cm}^2$, 48V/cm 이었다. 또한 10^{10} 회 fatigue 시킨후에도 거의 열화되지 않은 우수한 특성을 나타내었다.

3) 후속열처리온도에 따른 SBT 박막의 누설전류 밀도는 750°C에서 후속열처리된 박막이 가장 우수한 특성을 나타내었으며 $100[\text{kV/cm}]$ 에서 약 $1.01 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 을 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 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37(1998)
- [3]. Shin-ichi et al, "Effects of annealing in Ar gas on ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37(1998)
- [4]. S. Y. Chen et al, "Aging behavior and recovery of polarization in $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films", J. Appl. Phys, Vol.87, No.6, pp3050~3055, (2000)
- [5]. Ichiro Koiwa et al, "Effects of H2 shteringand Pt Upper Electrode on Metallic Bi Content in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin films for Ferroelectric Memories Prepared by Sol - Gel Method ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37 Pt.1 ,No.9B, pp5192~5197, (1998)
- [6]. C. H. Yang et al, "Temperature dependence of the Electrical Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering", J. Electrochem. Soc, Vol. 145, No. 4, pp1330~1334,(1998)
- [7]. 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