

다양한 열처리 조건에 따른 SBT 박막의 전기적 특성

Electric Properties of SBT Thin Films with various Annealing Conditions.

조춘남, 김진사, 오용철, 신철기, 박건호, 최운식, 김충혁, 홍진웅, 이준웅

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

Abstract

The Sr_{0.7}Bi_{2.3}Ta₂O₉(SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO₂/SiO₂/Si) using RF magnetron sputtering method. The structural and electric properties of SBT capacitors were influenced with annealing atmosphere. In the XRD pattern, the SBT thin films in all annealing atmosphere had (105) orientation. In the SEM images, Bi-layered perovskite phase was crystallized in all annealing atmosphere and grains largely grew in oxygen annealing atmosphere. The maximum remanent polarization and the coercive electric field in oxygen annealing atmosphere are 12.40 μC/cm² and 48kV/cm respectively. The dielectric constant and leakage current density annealing in oxygen atmosphere are 340 and 6.81×10⁻¹⁰ A/cm² respectively. The fatigue characteristics of SBT capacitors did not change up to 10¹⁰ switching cycles.

Key Words : Rf magnetron sputter, SBT, remanent polarization, fatigue, annealing atmosphere

1. 서 론

반도체소자 제조기술의 급격한 발달과 함께 전자회로 및 부품에 대한 미세화, 고집적화 및 고속화에 대한 요구가 증대됨에 따라 전자 부품에 있어서도 보다 우수한 전기적, 구조적 특성을 갖는 박막소자에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.[1] FRAM용 강유전체 박막재료로 가장 널리 연구된 재료는 PZT계 재료이며 PZT 박막은 유전율이 높고 항전력이 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 가지고 있으나 동시에 누설전류가 크고 절연파괴전압이 낮으며 잔류분극이 방치 시간 및 스위칭 횟수에 따라 감소하는 시효(aging)와 피로(fatigue) 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다. 현재까지 만족할만한 잔류분극력과 작

은 구동전압, 높은 유전상수등 비휘발성램 적용에 상당부분 적합한 것으로 연구되어 왔다. 이러한 우수한 강유전 특성에도 불구하고 주파수 변환에 대하여 정보의 저장 기간과 빠른 정보의 처리에 요하는 주된 분극력이 10⁶-10⁷ cycle 후 감쇄되는 심각한 문제점을 안고 있다. 이런 분극피로 현상을 극복하기 위해서 결정 격자층간에 metal layer (Bismuth layer)를 가진 ABi₂B₂O₉ 계 Perovskite 구조의 새로운 강유전체를 이용한 비휘발성 램의 연구가 최근 활발하게 진행 되었다. 하지만 현재까지 밝혀진 ABi₂B₂O₉ 형태의 강유전체도 비휘발성 램의 중요한 특성이 열처리 온도에 따라 Bi₂O₃의 휘발과 재질의 미립과 정도, 결정성에 따라 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.[2] 그러나 PZT 박막의 실제 응용시 최대의 문제가 되는 피로 현상을 크게 개선한 비스무스계열의 SBT박막은 fatigue 뿐만 아니라 imprint, retention, leakage current 등의 특성에서도 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있다.[3~4] 복합산화물인 SBT 강유전체 박막의 제조공정으로는

* 광운대 전기공학과
** 청강산업대 이동통신과
*** 대불대 정보공학과,
****한국전기전자재료학회 명예회장

졸-겔, MOD(metalorganic deposition), MOCVD, LSMCD(Liquid Source Misted Chemical Deposition), Pulsed laser ablation, Rf 마그네트론 스퍼터링 등이 다양하게 연구되고 있으며 PZT 강유전체 박막에 비해 fatigue 특성이 10^9 cycle 이상, 누설전류가 10^{-8} A/cm²으로 극히 우수하게 보고되고[5] 있으므로 이 연구를 발전시켜 SBT 커패시터를 응용한다면 메모리소자와 자동응답전화기용 녹음 메모리와 같은 정보통신기기로서의 응용뿐만 아니라 아날로그 신호를 축적 및 병렬처리하는 신경회로망 소자의 구현에도 적용이 가능할 것이다.

본 연구에서는 비교적 안정성과 재현성이 우수한 RF magnetron sputtering 방법으로 제조한 후 다양한 열처리 조건에 따른 SBT 커패시터의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 SrCO₃ (99.99%), Bi₂CO₃(99.9%), Ta₂O₅(99.99%)등의 시료를 사용하였으며, 1000℃에서 하소하여, 1100℃에서 1시간동안 소결하였다. Sr_{0.7}Bi_{2.3}Ta₂O₉(SBT) 박막을 증착하기 위하여 기판은 Pt/TiO₂/SiO₂/Si를 사용하였으며 표 1과 같은 조건으로 증착하였다. 증착된 박막은 질소와 아르곤 그리고 산소 분위기에서 각각 열처리하였으며, α -step으로 측정된 최종박막의 두께는 약 300nm 였다.

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	650~800℃
Ar : O ₂	1 : 1

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. 이

렇게 제조된 박막의 유전특성은 HP 4192A impedance analyzer로 측정하였으며, 박막의 누설전류 밀도(leakage current density)는 HP4155A semiconductor parameter analyzer를 이용하여 0.2V씩 전압을 증가시키면서 측정하였다. 또한 강유전특성인 P-E(Polarization-electric field) 이력곡선 및 피로특성은 Radiant사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도 400℃에서 증착한후, 다양한 열처리 분위기에서 열처리한 SBT 박막의 x-ray 회절모양이다. 그림으로부터 산소 분위기에서 열처리한 박막의 (105) 피크가 가장 크게 증가하는 것을 볼 수 있으며, 질소와 아르곤의 분위기에서 열처리한 박막의 피크는 거의 같음을 관찰할수 있다.

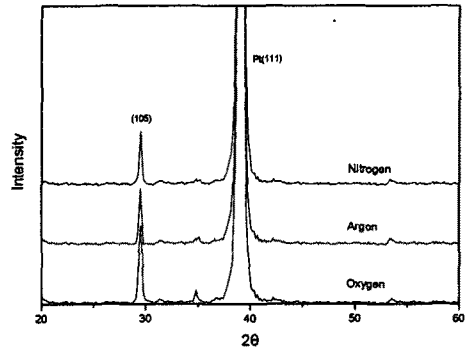


그림 1. 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 x-ray 회절모양

따라서, 산소분위기에서 열처리한 SBT박막의 결정화 및 결정성장이 가장 양호하였다.

다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 박막의 미세구조 변화는 그림 2에서와 같이 SEM 사진으로부터 질소 분위기와 아르곤 분위기에서 열처리한 박막은 미세한 입자를 보이고 있으며, 산소 분위기에서 열처리한 박막의 경우 입자들이 작은 막대모양으로 성장하였고, 평균입자크기가 더욱 크게 증가되었다.

그림 3은 400℃에서 증착한후, 산소분위기에서 650℃~800℃까지 온도를 증가하면서 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.

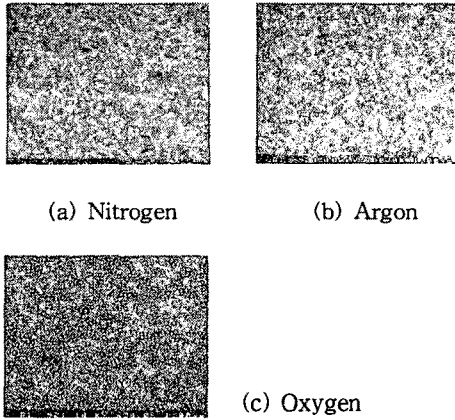


그림 2. 다양한 열처리분위기에 따른 SBT 커패시터의 주사전자현미경 사진

따라서, SBT박막의 결정화 및 결정성장은 750°C에서 가장 양호하게 이루어지는 것으로 생각된다. 그림 4은 산소분위기에서의 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 주사전자현미경 사진이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 750°C에서 열처리한 시편이 가장 우수한 미세구조를 보이고 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 평균입자크기와 기공율이 동시에 약간씩 증가하고 있음을 관찰할 수 있다.

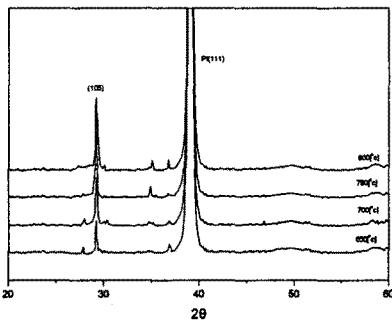


그림 3. 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 x-ray 회절모양

열처리온도에 따른 P-E 특성의 변화를 측정하여 그림 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 650°C 이상의 온도에서 열처리한 시편들은 모두 전

형적인 강유전상의 이력곡선을 보이고 있으나 750°C에서 열처리한 시편의 P-E 이력곡선이 800°C에서 열처리한 시편보다 훨씬 발달된 모양을 보이고 있다.

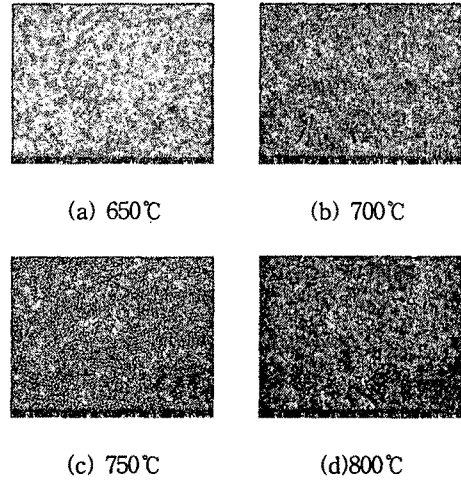


그림 4. 다양한 열처리온도에 따른 SBT 커패시터의 주사전자현미경 사진

또한, 800°C에서 열처리한 시편들의 P-E 곡선과 750°C에서 열처리한 시편은 거의 같은 모양을 보이고 있으며, 열처리온도가 증가함에 따라 잔류분극 값 (remanent polarization)은 거의 일정하지만, 최대 분극 값(P_{max})이 약간씩 감소하면서 포화됨을 볼 수 있다. 또한 750°C에서 열처리한 시편의 경우 잔류분극 ($2P_r$)값과 항전계값(E_c)은 각각 약 $12.40[\mu C/cm^2]$ 그리고 $48[kV/cm]$ 이었다.

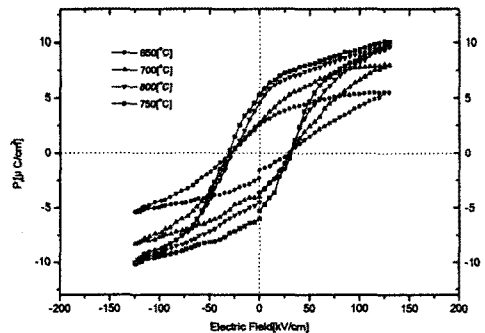


그림 5. 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 P-E 이력곡선

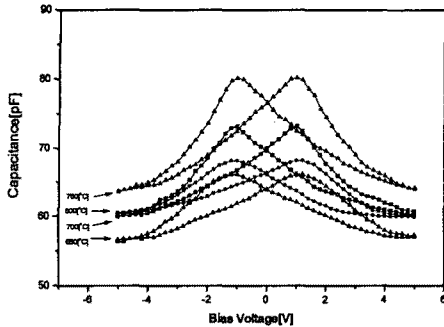


그림 6. 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 정전 용량의 변화

SBT 커패시터의 열처리 온도에 따른 정전용량-인가 전압(C-V)특성의 변화는 그림 6과 같다. 650°C 이상의 온도에서 열처리된 시편의 C-V 곡선은 모두 전형적인 강유전체에서 관찰되는 비선형적인 나비모양 (nonlinear butterfly shape)을 보이고 있다. 또한, 그림 5에서와 같이 750°C에서 열처리한 시편의 정전용량이 가장 큰 값을 보이고 있으며 750°C에서 열처리된 시편이 가장 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다. 750°C에서 열처리한 시편의 유전상수는 약 340이었다.

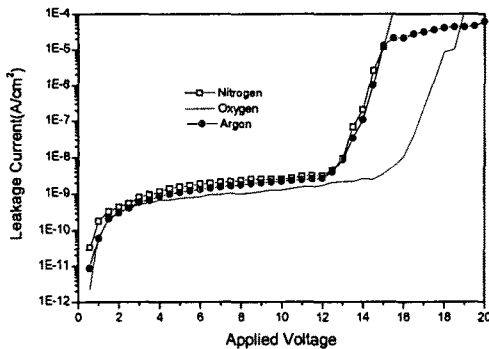


그림 7. 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 밀도

그림 7은 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 밀도(leakage current density)의 변화이다. 산소분위에서 열처리한 박막의 누설전류밀도가 10^{-10} 에서 10^{-9} A/cm² 사이의 값을 나타내었으며, 질소와 아르곤 분위기에서 열처리한 박막은 거의 유

사한 I-V 특성을 보였다. 산소분위기에서 열처리한 박막의 누설전류 밀도는 6.81×10^{-10} A/cm²을 나타내었다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제조된 SBT 커패시터의 다양한 열처리 조건에 따른 전기적 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) X선 회절 분석 및 전자현미경 관찰로부터 산소분위기에서 열처리한 박막의 결정이 가장 잘 성장되었으며 산소분위에서 열처리한 SBT박막은 750°C 부근에서 가장 완전한 결정화가 이루어 졌으며, 막대 모양으로 입자성장이 일어남을 관찰할 수 있었다.
- 2) 산소분위기의 750°C에서 후속열처리된 SBT 박막의 경우 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 잔류분극(2Pr)값과 항전계(E_c)는 각각 약 $12.40 [\mu C/cm^2]$, $48 [kV/cm]$ 이었다. 또한 10^{10} 회 fatigue 시킨후에도 거의 열화되지 않은 우수한 특성을 나타내었다.
- 3) 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 박막의 누설전류 밀도는 산소분위기에서 열처리된 박막이 가장 우수한 특성을 나타내었으며 약 6.81×10^{-10} 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]. 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)
- [5]. 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)