

다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 강유전체 특성

조춘남^{*}, 오용철^{*}, 김진사^{*}, 최운식[”], 김충혁^{*}, 박용필^{***}, 홍진웅^{*}, 이준웅^{***}
^{*} 광운대학교 전기공학과, [”] 대불대학교 전기공학과,
^{***} 한국전기전자재료학회, ^{****} 동신대학교 전기전자공학과

Ferroelectrical Properties of SBT Capacitors with various Annealing Atmosphere

Choon-Nam Cho^{*}, young-choul Oh^{*}, Jin-Sa Kim^{*}, Woon-Shik Choi[”], Chung-Hyeok Kim^{*},
Young-Pil Park^{***}, Jin-Woong Hong^{*}, Joon-Ung Lee^{***}

Abstract

The Sr_{0.7}Bi_{2.6}Ta₂O₉(SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO₂/SiO₂/Si) using RF magnetron sputtering method. The structural and electrical properties of SBT capacitors were influenced with annealing atmosphere. In the XRD pattern, the SBT thin films in all annealed 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 30[kV/cm] respectively. The fatigue characteristics of SBT capacitors did not change up to 10¹⁰ switching cycles.

Key Words : Rf magnetron sputter method, SBT, Thin films, Coercive field, 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]

이런 분극피로 현상을 극복하기 위해서 결정 격자층간에 metal layer (Bismuth layer)를 가진 ABi₂B₂O₉계 Perovskite 구조의 새로운 강유전체를 이용한 연구가 활발하게 진행 되었다. 그러나 현재 까지 밝혀진 ABi₂B₂O₉ 형태의 강유전체도 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 비스무

스계열의 SBT 박막은 피로 뿐만 아니라 imprint, retention, 누설전류등의 특성에서도 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있다[2] 그러므로 이러한 특성을 이용하여 SBT 커패시터로 응용한다면 정보통신기기의 응용뿐만 아니라 아날로그 신호를 축적 및 병렬처리하는 신경회로망 소자의 구현에도 적용이 가능할 것이다. 본 연구에서는 비교적 안정성과 재현성이 우수한 RF마크네트론 스퍼터링 방법으로 제조한후 다양한 열처리 조건에 따른 SBT 커패시터의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 SrCO₃(99.99%), Bi₂CO₃(99.99%), Ta₂O₅ (99.99%) 등의 시료를 사용하였으며, 1000℃에서 2시간동안 하소하여, 1100℃에서 1시간동안 소결하였다.

Sr_{0.7}Bi_{2.6}Ta₂O₉(SBT) 박막을 증착하기 위하여 기판은 Pt/TiO₂/ SiO₂/Si을 사용하였다. 증착된 박막은 질소와 아르곤 그리고 산소 분위기에서 각각 열처리하였으며, a-step으로 측정된 최종 박막의 두께는 약 300[nm] 였다. 상부전극은 SBT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 직경이 0.1[mm]인 mask를 이용하여 SBT 박막 위에 Pt를 DC sputtering하여 증착한 후 열처리한 온도와 같은 온도에서 다시 열처리하였다. 이렇게 제조된 박막의 유전특성은 HP 4192A impedance analyzer로 측정하였으며, 박막의 누설전류 밀도(leakage current density)는 HP4155A semiconductor parameter analyzer를 이용하여 0.2[V]씩 전압을 증가시키면서 측정하였다. 또한 강유전특성인 P-E(Polarization- electric field) 이력곡선 및 피로 특성은 Radiant 사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SBT 박막의 구조적 특성

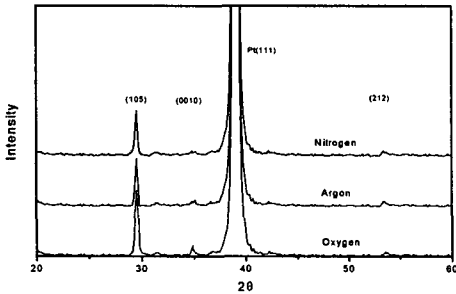
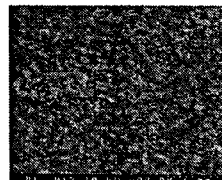


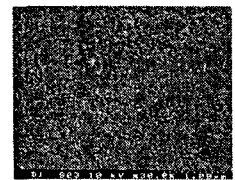
그림 1. 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 x-ray 회절모양

그림 1은 SBT 박막의 결정구조 및 배향성을 알아보기 위하여 기판온도 400℃에서 증착한후, 열처리 온도 750℃의 다양한 열처리 분위기에서 열처리한 SBT 박막의 x-ray 회절모양이다. 그림으로부터 모든 분위기에서 (105), (0010), (212)피크가 관찰되었으며 산소분위기에서 열처리한 박막에서 SBT 피크인 (105)피크가 가장 크게 증가함을 볼수 있었다.

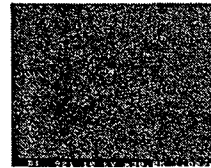
그림 2는 결정립의 구조와 표면상태등을 알아보기 위하여 열처리 온도 750℃의 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 박막의 미세구조를 나타내었다. 질소분위기에서 열처리한 박막은 매우 미세한 입자를 보이고 있으며 아르곤 분위기에서 열처리한 박막은 질소분위기에서 보다 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알수 있다. 또한 산소분위기에서 열처리한 경우 결정립의 크기가 매우 뚜렷해지고 평균입자크기가 더욱 균일하게 성장함을 관찰할수 있었다.



(a) Nitrogen



(b) Argon



(c) Oxygen

그림 2. 다양한 열처리분위기에 따른 SBT 커패시터의 SEM 사진

따라서, 다양한 열처리 분위기에서 가장 우수한 특성을 나타낸 산소분위기에서 650℃~800℃까지 온도를 증가하면서 열처리한 SBT 박막의 구조적 특성을 관찰하였다.

산소분위기에서 열처리 온도에 따른 결정구조 및 배향성을 알아보기 위하여 XRD 형태를 그림3에 나타내었다. 열처리 온도의 증가에 따라 XRD 피크의 변화를 관찰할수 있으며 XRD 피크의 상대적 세기를 볼때 박막의 결정성은 열처리 온도가 증가함에 따라서 배향성이 같은 방향으로 향상되었음을 확인할수 있다.

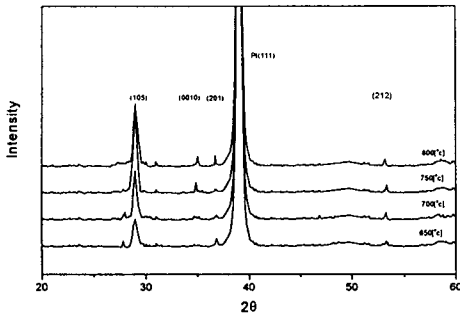


그림 3. 산소분위기에서 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 x-ray 회절모양

이러한 원인은 열처리 온도가 증가할수록 증착된 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 활성화에너지를 충분히 얻어 결정화가 증가되기 때문이다. 또한 모든 시편에서 열처리 온도와 관계없이 (105) 우선 배향성을 나타내었으며 약한 (0010), (201) 피크를 관찰할 수 있었으며 열처리 온도 700°C 이상에서 (0010) 피크가 상대적으로 크게 증가함을 알 수 있었다.

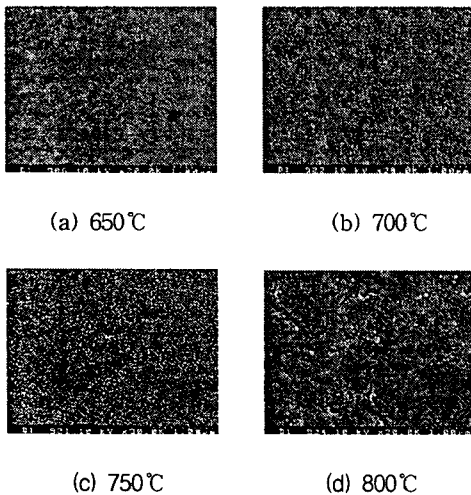


그림 4. 산소분위기에서 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 SEM 사진

그림 4은 산소분위기에서의 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 박막 표면의 미세구조를 나타내었

다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 모든 시편이 매우 미세하고 치밀한 결정립(grain)을 이루고 있다. 열처리 온도가 증가되면서 결정립의 크기가 더욱 뚜렷하게 증가됨을 알 수 있으며, 열처리 온도 750°C에서 결정립이 가장 치밀하게 성장됨을 관찰할 수 있었다. 또한 800°C에서 열처리한 시편의 경우 평균입자크기와 기공율이 동시에 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 입자들 사이에 함께 존재하고 있던 미세한 입자들이 점차 사라지면서 평균입자 크기와 기공율이 조금씩 증가하는 것으로 생각된다.[3]

3.2 SBT 박막의 강유전체 특성

그림 5는 열처리 온도 750°C의 다양한 열처리 분위기에서의 분극이력곡선을 나타내었다. 이 결과들의 비교에서와 같이 산소분위기에서 열처리한 SBT 커패시터의 경우 다른 분위기를 사용하여 열처리한 커패시터보다 훨씬 잘 발달된 이력곡선을 관찰할 수 있었다.

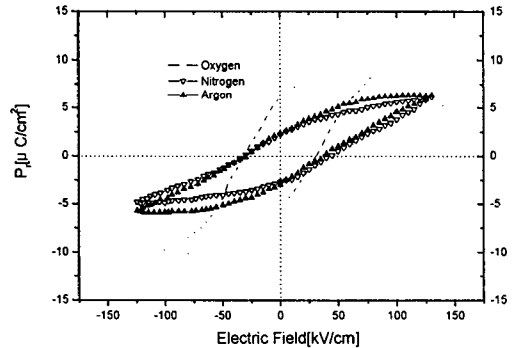


그림 5. 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 P-E 이력곡선

질소와 아르곤 분위기에서 열처리한 커패시터의 경우 완전히 포화되지 않은 원인은 박막의 누설전류가 크기 때문인 것으로 생각되며 누설전류가 증가하는 이유는 $\tan\delta$ 의 값이 산소분위기보다 크기 때문인 것으로 판단된다.

그림 6은 산소분위기에서의 열처리 온도에 따른 분극이력곡선을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 650°C 이상의 온도에서 열처리한 시편들은 모두 전형적인 강유전상의 이력곡선을 보이고 있으며 열처리 온도가 증가함에 따라 훨씬 잘 발달

된 분극이력곡선을 관찰할수 있었다.

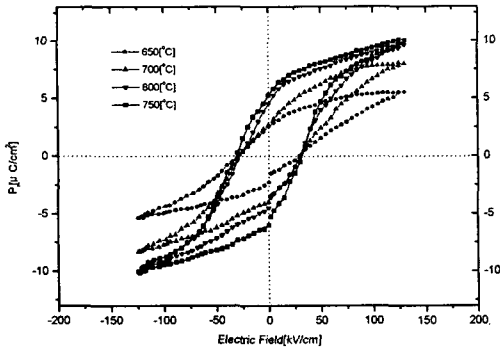


그림 6. 산소분위기에서 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 P-E 이력곡선

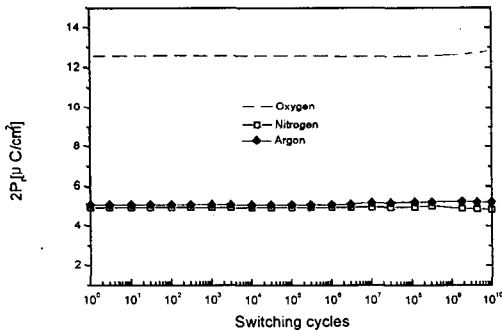


그림 7. 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 피로 특성

그러나 750°C에서 열처리한 시편의 P-E 이력곡선이 800°C에서 열처리한 시편보다 훨씬 발달된 모양을 보이고 있으며 750°C에서 열처리한 시편의 경우 최대 잔류분극(2Pr)값과 항전계값(Ec)은 각각 약 12.40[μC/cm²] 와 30[kV/cm]이었다. 이러한 이유는 그림 4에서와 같이 기공들로 인한 구조상의 불완전에 기인한 것으로 판단된다.

그림 7은 열처리온도 750°C의 다양한 분위기에서 열처리된 SBT 커패시터의 피로특성을 나타낸 것이다. 그림에서 보여준 것처럼 인가전압 5V에서 약 10¹⁰ cycles까지 실질 분극량의 변화는 거의 없으며 오히려 약간씩 증가하는 경향을 보이고 있음을 관찰할수 있다.

그림 8은 산소분위기의 다양한 온도에서 열처리

한 시편에 5V를 인가하였을 때의 피로특성을 나타내었다. 그림에서 보여주는 것처럼 10¹⁰cycles까지 분극량의 변화가 감소하지 않은 피로특성을 보였으며 오히려 2Pr값이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 반복된 분극 스위칭 cycles에 따른 누설전류의 증가에 기인된 것으로 판단된다.[4]

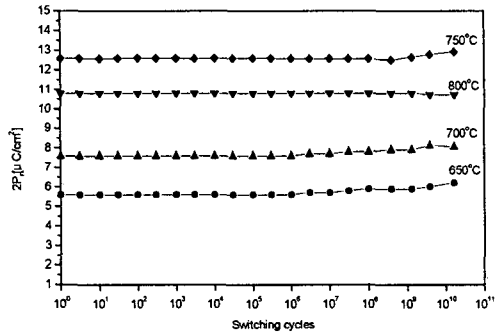


그림 8. 산소분위기에서 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 피로 특성

4. 결 론

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

- 1) X선 회절 분석 및 전자현미경 관찰로부터 산소 분위기에서 열처리한 박막의 결정이 가장 잘 성장되었음을 알수 있었다.
- 2) 산소분위에서 열처리한 SBT박막은 750°C 부근에서 가장 완전한 결정화가 이루어 졌으며, 막대 모양으로 입자성장이 일어남을 관찰할수 있었다.
- 3) 750°C의 산소분위기에서 후속열처리된 SBT 박막의 경우 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 잔류분극(2Pr)값과 항전계(Ec)는 각각 약 12.40[μC/cm²], 30[kV/cm] 이었다. 또한 10¹⁰ 회 스위칭 시킨후에도 거의 열화되지 않은 우수한 피로특성을 나타내었다.

참고문헌

[1] Dong-soo Paik, J. H. Kim, H. U. Choi, K. S. Kim, "Fabrication and characteristics of PZT

ferroelectric thin films by sol-gel processing and rapid thermal annealing", J. of KIEEME(in korean), Vol. 13, No. 4, p. 369, 1994.

[2] Takehiro Noguchi, Takashi Hase, Yoichi Miyasaka, "Temperature dependence of the ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films", Intergrated Ferroelectrics, Vol. 17, p. 57, 1997.

[3] S. Y. Chen, S.K. Dey, Y.Torrii, "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, p. 3050, 2000.

[4] Kazumi Kato, Sachiko Ono, Alira Sakakibara., "Low-temperature synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films through the complex alkoxide method: effects of functional group, hydrolysis and water vapor treatment", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, Pt. 1, No. 9B, p.5178, 1998.