2003년도 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 2003.5.16-17

# Liquid Delivery MOCVD공정을 이용한 강유전체 SBT 박막의 제조기술에 관한 연구

강동균, 백승규, 김형기, 김병호
고려대학교 재료공학과

# A study on Fabrication of Ferroelectric SBT Thin Films by Liquid Delivery MOCVD Process

Dong-Kyun Kang, Seung-Kyu Paik, Hyoeng-Ki Kim, and Byong-Ho Kim
Department of Materials Science and Engineering, Korea University

## Abstract

200nm 정도의 두께를 가진 SBT 박막이 liquid delivery MOCVD 공정에 의해 (111) oriented Pt/Ti/$SiO_2$/Si 기판 위에 증착되었다. 이 실험에서는 $Sr(TMHD)_2$tetraglyme, $Bi(ph)_3$ 그리고 $Ta(O^iPr)_4(TMHD)$를 출발 물질로 사용하였다. Sr 출발 물질의 열적 안정화를 위해서 adduct 로 tetraglyme를 사용하여 실험하였고 유기 용매로는 n-butyl acetate를 사용하였다. Substrate temperature와 reactor pressure는 각각 570℃와 5Torr로 유지시켰다. 또한 vaporizer의 온도는 190-200℃, 그리고 delivery line 의 온도는 vaporizer 보다 높게 유지(220-230℃)하여 출발 용액을 분당 0.1ml 로 50분간 주입하였다. 수송가스로 Ar, 산화제로 $O_2$ 가스를 사용하였다. 제조한 SBT 박막은 750℃에서 열처리한 후 인가전압 3V와 5V에서 $2P_r$값이 각각 6.47, 8.98μC/$cm^2$ 이었으며, $2E_c$값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 2.05, 2.31V이었다. 그리고 800℃에서는 750℃에서 열처리한 SBT 박막보다 다소 우수한 이력특성을 나타내어 $2P_r$ 값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 7.59, 10.18μC/$cm^2$ 이었으며, $2E_c$값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 2.00, 2.21V 이었다.

**Key Words** : MOCVD, SBT, Ferroelectric

## 1. 서 론

최근 강유전체 박막은 압전성 변압기, 초전성 적외선 탐지기, 고집적 DRAM 그리고 비휘발성 메모리와 같은 소형 전자기기의 응용에 있어서 상당한 잠재력을 가지고 있다. 특히 분극반전과 히스테리시스 특성을 이용한 비휘발성 메모리인 FRAM은 고집적도, 고속구동, 고내구성 그리고 저소비전력화를 실현할 수 있는 이상적인 메모리로서 많은 연구가 이루어 지고 있다.[1,2]

FRAM 캐패시터로는 높은 큐리 온도, 낮은 공정온도 그리고 높은 잔류 분극을 가지는 PZT(Lead Zirconium Titanate)와 같은 납계 산화물들이 주로 연구되고 있다.[3] 그러나 납계 산화물들은 Pt 전극을 사용할 경우에 108 read/write 횟수를 넘어서면 잔류 분극값이 감소하여 제품의 수명과 관련된 피로 현상에 있어서 심각한 문제가 발생하는 것으로 알려져 있다.[4] 이런 피로 현상을 개선하기 위해서 Pt 대신 산화물 전극을 사용하는 연구가 진행되고 있다.[5] 그러나 산화물 전극은 피로현상을 개선시키는데 효과적이나 누설전류를 증가시키고 적층시 구조가 복잡해진다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 우수한 피로 특성, 낮은 작동 전압 그리고 낮은 누설 전류 특징을 가지는 SBT와 같은 층상 페롭스카이트 물질이 고집적화에 적합하다. 그러나 Bi계 층상 페롭스카이트 물질을 고집적 CMOS 디바이스에 적용시키기 위해서는 높은 공정 온도, 낮은 누설 전류 그리고 낮은 큐리 온도를 가지는 문제

점을 개선해야만 한다.[6]

SBT 박막은 MOD[7], Sol-Gel[8], PLD[9] 그리고 MOCVD[10]와 같은 여러가지 증착법에 의해 제조되어 진다. 이런 공정 중에서 MOCVD 공정은 단차피복성이 우수하고 박막 조성과 두께의 균일성을 제어하는데 용이하기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 그러나 MOCVD 공정에서 박막 형성시 요구되는 원료의 특성은 증기압이 높고, 안정하여야 하며, 취급이 용이해야 하고, 기상 중에서 서로 반응하지 않아야 하므로 원료의 선택이 매우 중요하다. 특히 Strontium과 Barium과 같은 알칼리토금속을 함유한 고체원료 산화물을 사용하는 전형적인 bubbler type MOCVD 공정의 경우에는 배관을 원료와 동일한 온도로 유지하지 못하고 온도가 높아지면 배관 내에서 원료가 분해되어 박막의 조성과 형성 속도의 재현성에 문제점을 발생시킨다. 이를 해결하기 위하여 알코올 등을 용매로 한 용액 원료를 액체 상태 그대로 수송하고 그 유량을 제어하는 liquid delivery MOCVD 공정이 제안되었다.[11-12]

본 연구에서는 위와 같은 문제점을 고려하여 liquid delivery MOCVD 공정을 채택하였으며 액상 원료로는 직접 제조한 $Sr(TMHD)_2 \cdot$ tetraglyme과 $Ta(O^iPr)_4(TMHD)$를 각각 준비하였다. 그 후 substrate 온도와 reactor 압력을 변화시켜 가면서 강유전성 SBT 박막을 증착하여 조성변화를 살펴 보았고 박막의 미세구조와 전기적 특성도 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 출발원료와 박막의 제조

본 연구에서는 출발물질로 Strontium bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) tetraglyme adduct [$Sr(TMHD)_2 \cdot$ tetraglyme], Triphenyl bismuth [$Bi(ph)_3$] 그리고 Tantalum tetrakis(isopropoxide) (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) [$Ta(O^iPr)_4(TMHD)$]를 준비하여 SBT stock solution을 합성하였다. 본 연구실에서는 $Sr(TMHD)_2 \cdot$ tetragylme과 $Ta(O^iPr)_4(TMHD)$를 Strontium hydroxide octahydrate[$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$]와 Tantalum ethoxide[$Ta(OEt)_5$]로부터 각각 합성하였다.

그 과정을 Fig. 1.에 나타내었다. 유기 용매인 n-butyl acetate를 용매로 사용하였으며 수송시 $Sr(TMHD)_2 \cdot$ tetraglyme원료의 분해로 발생할 수 있는 배관의 막힘 현상을 막기 위하여 pmdeta를 추가로 첨가하였다. 실험상의 증착 조건은 Table 1.과 같다.

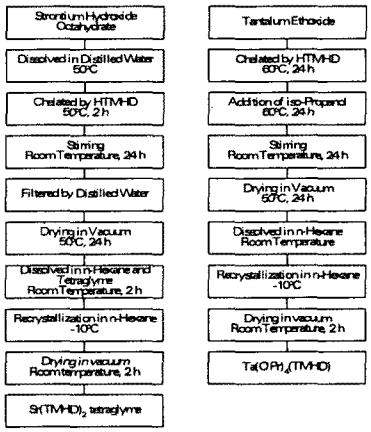



**Fig 1.** The preparation procedure of starting materials

상기의 증착 조건에서 SBT 박막을 liquid delivery MOCVD 공정에 의해 SBT 박막을 (111) oriented $Pt/Ti/SiO_2/Si$ 기판 위에 증착하였다. 그 후 박막의 결정화를 위하여 700~800℃까지 50℃ 간격으로 1시간 동안 산소 분위기에서 로열처리하였고, 스퍼터링법으로 Pt 상부전극을 증착한 후, 전기적 성질을 향상시키기 위해서 산소 분위기에서 30분 동안 각 시편을 로열처리 온도와 동일하게 후열처리 하였다.

**Tab 1.** MOCVD process conditions used to deposit SBT thin films.

| Deposition Parameter | Range Investigated |
|---|---|
| Substrate temperature | 530-600℃ |
| Total reactor pressure | 3-7Torr |
| Deposition time | 50 min. |
| Ar flow time | 200 sccm |
| $O_2$ flow time | 200 sccm |
| Precursor solution concentration[Sr:Bi:Ta] | 0.05:0.1:0.05(M) |
| Flow rate of precursor solution | 0.1 ml/min |
| Vaporizer temperature | 190-200℃ |

### 2.2 SBT 박막의 특성 분석

기판 온도와 반응기 내의 압력 변화에 따른 SBT 박막의 조성 변화를 조사하기 위해 EPMA (JEOL,

JXA-8900R)을 이용하여 조성 분석을 하였고 SBT 박막의 열처리 온도에 따른 상전이 특성을 관찰하기 위해서 XRD(Rigaku, DMAX 2500)기기를 이용하여 분석하였으며 박막의 표면에 대한 미세구조를 관찰하기 위해서 SEM(Philips Co. XL30ESEM-FEG)을 이용하였다. 그리고 박막의 전기적 특성을 분석하기 위하여 RT66A(Radient Technologies, Inc)를 사용하여 P-V 이력곡선을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. SBT 원료의 열중량 분석과 압력과 온도 변화에 따른 SBT 조성의 영향

Fig. 2.는 합성한 $Sr(TMHD)_2$ · tetraglyme와 $Ta(O^iPr)_4(TMHD)$의 열중량 분석 결과이다. $Sr(TMHD)_2$ · tetraglyme은 200℃ 정도에서 약간의 중량 감소가 시작되어 500℃ 까지 계속적인 분해반응이 일어나며 $Ta(O^iPr)_4(TMHD)$는 150℃에서 중량 감소가 시작되어 200℃ 에 이르러 급격한 분해반응이 일어나 300℃ 이상에서는 더 이상 중량 감소가 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 $Bi(ph)_3$는 다른 출발물질과 큰 차이를 보이며 250℃가 넘어서야 중량 감소가 일어났지만 큰 문제점을 발생시키지는 않았다. 따라서 Vaporizer의 온도를 190-200℃으로 유지시켰다.

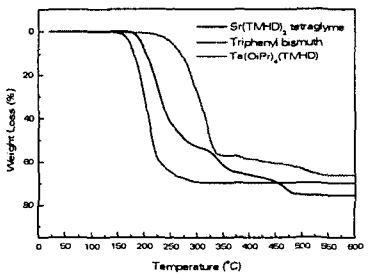



**Fig. 2.** TG results of SBT precursors

Fig. 3.의 좌측 그림에서 substrate의 온도가 증가함에 따라 Bi, Ta의 양은 증가하지만 Sr의 양은 줄어드는 것을 알 수 있다. Fig. 3.의 우측 그림에서는 reactor의 압력 변화에 따라 Sr은 민감하지 않지만 Bi의 양은 민감하게 변하는 것을 알 수 있다. 따라서 tetraglyme을 Sr의 adduct 사용할 경우에 5Torr 이상의 압력과 550℃ 정도의 온도를 증착 조건으로 할 때 어느 정도 안정된 SBT 박막 조성을 얻을 수 있을 것이라 생각되며 본 실험에서는 570℃의 substrate 온도와 5Torr의 reactor 압력 조건 하에서 $Sr_{0.7}Bi_{2.0}Ta_{2.0}O_9$ 조성의 SBT 박막을 증착시켰다.

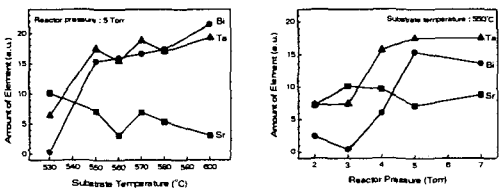



**Fig. 3.** The reactor pressure and substrate temperature dependence of the amount of elements in as-deposited SBT thin films

### 3.2. SBT 박막의 상전이특성과 미세구조

Fig. 4.는 산소 분위기에서 1시간 동안 750℃의 온도로 로열처리한 SBT 박막의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 40°근처의 큰 피크는 하부전극으로 사용된 Pt에 의한 것이며, 39°근처의 피크는 하부전극인 Pt와 $SiO_2$ 간의 접착층인 Ti에 의한 것이다. 또한 36°부근에 $TiO_2$로 생각되는 피크가 관찰되는데 이는 접착층인 Ti가 산소분위기에서 열처리 하는 도중에 산화된 결과라고 생각된다. 그리고 29°와 32°부근에 피크가 발견되는데 이것이 바로 증착한 SBT 박막에 의한 피크이다. 29° 부근에서는 각각 (008)면과 주결정면인 (105)면에 의한 피크가 관찰된다. 또한 SBT 박막의 또 다른 주결정면인 (110)면에 의한 피크도 함께 관찰되었다.

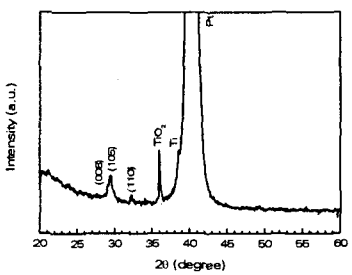



**Fig. 4.** XRD patterns of SBT thin films annealed at various temperatures

Fig. 5.는 as-deposited SBT 박막과 700 ~800℃까지 50℃ 간격으로 열처리한 SBT 박막의 SEM 사진이다. 열처리하지 않은 SBT 박막에서는 비정질상이 존재하여 평평한 표면 형상을 나타내는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 700℃에서 열처리한 SBT 박막에서는 원형 모양의 작은 grain들이 생성되기 시작하여 750℃ 이상으로 열처리 온도가 높아지면 부분적으로 거친 표면 형상을 나타내는 층상 perovskite 상의 큰 다각형 모양의 grain들로 성장하는 것을 볼 수 있다.

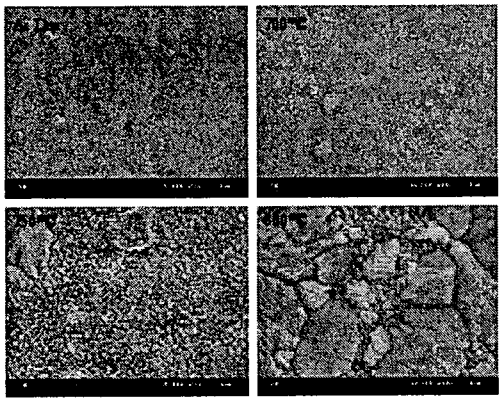
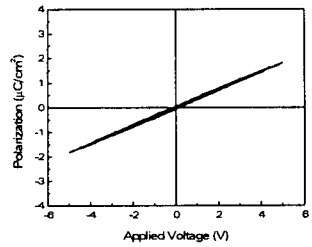


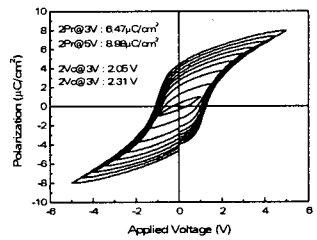
**Fig. 5.** SEM micrographs of SBT thin films annealed at various temperatures

### 3.3. SBT 박막의 강유전특성

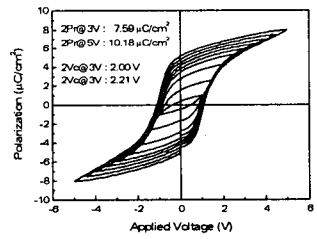
Fig. 6.은 700 ~ 800℃까지 50℃간격으로 산소 분위기에서 1시간 동안 로열처리한 후 Pt 상부전극을 올리고 후열처리하여 측정한 이력곡선이다. 700℃ 온도에서 열처리한 SBT 박막은 상자성 형태의 이력곡선을 나타내었다. 그러나 750℃ 이상의 온도에서 열처리한 SBT 박막은 전형적인 강유전성 이력곡선을 보였다. 750℃에서 열처리한 SBT 박막의 $2P_r$값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 6.47, 8.98μC/cm$^2$ 이었으며, $2E_c$값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 2.05, 2.31V이었다. 그리고 800℃에서 열처리한 SBT 박막은 750℃에서 열처리한 SBT 박막보다 다소 우수한 이력특성을 나타내어 $2P_r$ 값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 7.59, 10.18μC/cm$^2$ 이었으며, $2E_c$값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 2.00, 2.21V 이었다.




(a) 700℃




(b) 750℃




(c) 800℃

**Fig. 6.** Hysteresis loops of SBT thin films annealed at various temperatures

### 4. 결 론

실험실에서 합성한 $Sr(TMHD)_2$ · tetraglyme과 $Ta(O^iPr)_4(TMHD)$ 그리고 상용화된 $Bi(ph)_3$를 precursor로 한 SBT stock solution을 사용하여 약 200nm 두께의 강유전성 $Sr_{0.7}Bi_{2.0}Ta_{2.0}O_9$ 박막을 liquid delivery MOCVD 공정에 의해 증착시킨 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. $Sr(TMHD)_2$ · tetraglyme는 580℃ 이하의 온도에서 안정하며 압력에는 그다지 민감하지 않았다. 반면 Triphenyl bismuth [$Bi(ph)_3$] 는 substrate 온

도와 reactor 압력 변화에 매우 민감하게 반응하여 약 570℃ 이상의 온도와 5Torr 이상의 압력에서 안정한 조성을 나타냈다. 따라서 5Torr 이상의 압력과 570℃ 정도의 온도에서 증착된 SBT 박막이 어느 정도 안정된 조성값을 갖추는 것을 알 수 있었다.

2. 750℃의 온도에서 열처리한 SBT 박막은 약 29°와 32° 근처에서 SBT (008), (105) 피크와 SBT (110) 피크로 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 열처리 온도 750℃ 이상으로 올라갈수록 미세구조가 부분적으로 거친 표면 형상을 나타내는 층상 perovskite 상의 큰 grain 들로 성장함을 알 수 있었다.

3. 700℃에서 열처리한 SBT 박막은 상자성 형태의 이력곡선을 나타냈으나 750℃의 SBT 박막은 전형적인 강유전성 이력곡선을 보였다. 750℃에서 열처리한 SBT 박막의 $2P_r$값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 6.47, 8.98μC/cm$^2$ 이었으며, $2E_c$값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 2.05, 2.31V이었다. 그리고 800℃에서의 $2P_r$ 값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 7.59, 10.18μC/cm$^2$ 이었으며, $2E_c$값은 인가전압 3V와 5V에서 각각 2.00, 2.21V 이었다.

## 참고 문헌


[1]. Y. Xu, Ferroelectric Thin Films in ferroelectric Materials and Their Applications , North Holland, pp.206-10 (1991).

[2]. D.J. Taylor, R. E. Jones, Y. T. Lii, P. Zurcher, P. Y. Chu and S. J. Gillespie, Integration Aspects and Electrical Properties of $SrBi_2Ta_2O_9$ for Non-volatile Memory Applications, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 433 97-108 (1996).

[3]. O. Auciello, A critical comparative review of PZT and SBT-based science and technology for non-volatile ferroelectric memories, Integrated Ferroelectrics, 15, 211-220 (1997).

[4]. T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Paz de Araujo, Evaluation of Imprint properties in Sol-Gel Ferroelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$, Jpn. J. Appl. Phy., 32, 4168-4174 (1993).

[5]. C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, "Fatigue -free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrode," Nature, 374, 627-629 (1995).

[6]. T. Mihara, H. Yosimori, H. Watanabe and C. A, Paz de Araujo, Characteristics of Bismuths Layered $SrBi_2Ta_2O_9$ Thin-Film Capacitors and Comparison with $Pb(Zr,Ti)O_3$, Jpn. J. Appl. Phys., 34, 5233-5239 (1995).

[7]. J. Celinska, V. Joshi, S. Narayan, L. D. McMillan and C. A. Paz De Araujo, Low temperature process for strontium bismuth tantalate thin films, Integrated Ferroelectrics, 30, 1-8 (2000).

[8]. Y. Sawada, H. Kobari, Y. Sato, A. Hashimoto, I. Koiwa, H. Kobayashi and T. Osaka, A study on low-temperature crystallization of $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films prepared by sol-gel method using steam curing process, Integrated Ferroelectrics, 26, 187-195 (1999).

[9]. S. Bhattacharyya and S. S. N. Bharadwaja, Growth and Characterization of $SrBi_2Nb_2O_9$ thin films by pulsed laserablation, Appl. Phys. Lett., 75, 2656-2674 (1999).

[10]. Foster, C. M., et al., Single-Crystal $Pb(ZrxTi1-x)O_3$ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition : systematic compositional variation of electronic and optical properties, J. Appl. Phys., 81, 2349-2357 (1997).

[11]. W.A. FEIL, B.W. WESSELS, L. M. TONGE, and T. J. MARKS, Organo metallic chemical vapor deposition of strontium titanate, J. Appl Phys., 67, 3858 (1990).

[12]. T. Li, Y. Zhu and S.B. Desu, Metal organic Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric $SrBi_2Ta_2O_9$ Thin Film, Appl. Phys. Lett. 68, 616-618 (1996).