

## RF 스퍼터링법에 의한 SBT 커패시터의 열처리 시간 특성

조춘남\*, 오용철\*, 김진사\*, 신철기\*, 이동규\*, 최운식\*\*, 이성일\*\*\*, 이준웅\*  
광운대학교\*, 대불대학교\*\*, 충주대학교\*\*\*

### Annealing Time Properties of SBT Capacitors by RF Sputtering method

Choon-Nam Cho\*, Yong-Cheul Oh\*, Jin-Sa Kim\*, Cheol-Gi Shin\*, Dong-gu Lee\*,  
Woon-Shick Choi\*\*, Sung-Il Lee\*\*\*, and Joon-ung Lee\*  
Kwangwoon Uni\*, Daibul Uni\*\*, Chung ji Uni\*\*\*

#### Abstract

The  $Sr_{0.7}Bi_{2.6}Ta_2O_9$ (SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) using a RF magnetron sputtering method. The ferroelectric properties of SBT capacitors with annealing time were studied. In the SEM images, Bi-layered perovskite phase was crystallized at 10min and grains largely grew with annealing time. SBT thin films are transformed from initial amorphous phase to the fully formed layer-structured perovskite. During the annealing process at 750°C, we found that an fluorite-like stage is formed after 3min. In the XRD pattern, the SBT thin films after 3min annealing time had (105) orientation. The ferroelectric properties of SBT capacitor with annealing time represent a favorable properties at 60min. The maximum remanent polarization and the coercive electric field with 60 min are 12.40C/cm<sup>2</sup> and 30kV/cm, respectively. The leakage current density with 60min is  $6.81 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>.

Key Words : SBT, RF Sputtering method, Annealing Time.

#### 1. 서론

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.[2,3] 그러나 PZT 박막의

실제 응용시 최대의 문제가 되는 피로 현상을 크게 개선한 비스무스계열의 SBT 박막은 피로 뿐만 아니라 imprint, retention, 누설전류등의 특성에서도 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있으며 또한, 복합산화물인 SBT 강유전체 박막은 PZT 강유전체 박막에 비해 피로특성이 10<sup>9</sup> cycle 이상, 누설전류가 10<sup>-8</sup>[A/cm<sup>2</sup>]로 극히 우수하게 보고되고 있다. 그러므로 이러한 특성을 이용하여 SBT 커패시터로 응용한다면 정보통신기기의 응용 뿐만 아니라 아날로그 신호를 축적 및 병렬처리하는 신경회로망 소자의 구현에도 적용이 가능할 것이다. 본 연구에서는 비교적 안정성과 재현성이 우수한 RF마크네톤 스퍼터링 방법으로 SBT박막을 제조한후 열처리 시간에 따른 SBT 커패시터의 강유전체 특성을 고찰하였다.

#### 2. 실험

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여

SrCO<sub>3</sub>(99.99%), Bi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.9%), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99.99%) 등의 시료를 사용하였으며, 1000℃에서 2시간동안 하소하여, 1100℃에서 1시간동안 소결하였다. Sr<sub>0.7</sub>Bi<sub>2.6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT) 박막을 증착하기 위하여 기판은 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si을 사용하였으며 표 1과 같은 조건으로 증착하였다. 증착된 박막은 산소 분위기에서 각각 열처리하였으며, a-step으로 측정된 최종 박막의 두께는 약 300[nm] 였다.

표 1. SBT박막의 스퍼터링 조건

sputtering condition	values
target	SBT(2 inch)
substrate	p-type Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(100)
base pressure	5×10 <sup>-6</sup> [Torr]
working pressure	2×10 <sup>-2</sup> [Torr]
RF power	100[W]
annealing temperature	750℃
Ar : O <sub>2</sub>	1 : 1

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 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 1은 열처리 시간에 따른 결정립의 구조와 표면상태등을 알아보기 위하여 400℃에서 증착한 후 열처리 온도 750℃에서 열처리 시간에 따른 SBT 박막의 미세구조를 나타내었다. 열처리 시간은 (a) as-deposited (b) 1min (c) 3min (d) 10min (e) 30min 그리고 (f) 60min동안 열처리하였다. 박막의

증착 후의 사진은 그림 1(a)와 같다. 증착후 750℃에서 1분동안 열처리한 박막은 그림 1(a)와 비교하여 조금 성장된 미세한 입자를 보이고 있으며 열처리 시간이 증가함에 따라 점차적으로 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알수 있다.

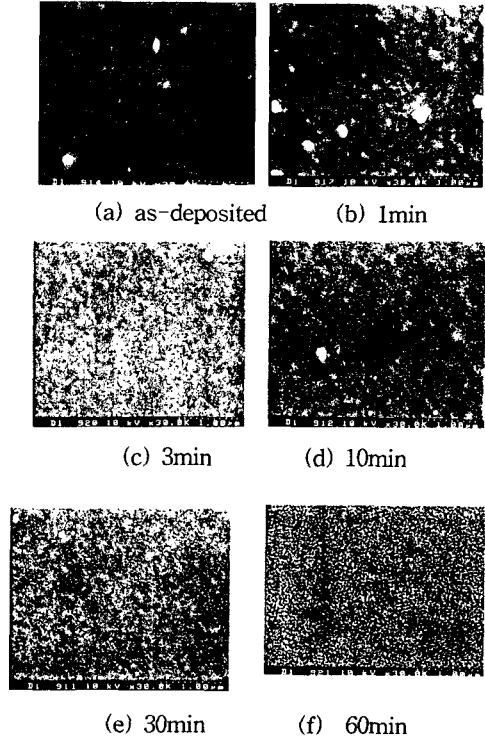


그림 1. 열처리 시간에 따른 SBT 커패시터의 SEM 사진

또한 열처리 시간이 10분이상에서 결정립이 뚜렷해지기 시작하여 30분이상 열처리한 경우 결정립의 크기가 매우 뚜렷해졌고 평균입자크기가 더욱 균일하게 성장함을 관찰할수 있었다. 또한 열처리 시간에 따라 열처리과정동안의 박막의 상의 발전 단계는 다른 연구가의 보고와 같이[4] 그림 1(a)의 as-deposited 박막(증착 온도:400℃)은 완전히 비정질(amorphous)의 상을 가지고 있으며 그림 1(c)의 750℃에서 3min 동안 열처리한 박막부터 미세한 결정립이 성장되기 시작함을 관찰할수 있다. 이것은 그림 3의 XRD 사진에서도 확인할수 있었다. 그림 1(d)의 10min 동안 열처리한 박막에서, 결정립이 전영역에서 성장되어 있음을 확인할수 있다. 그림 1(d)와 같이 10min 동안 열처리한 박막의 경

우 fluorite-like phase에서 완전한 층상 페로브스카이트 상(layer-structured perovskite)으로 변화되며 이 상(phase)은 SBT 구조로 보고되고 있다.[5]

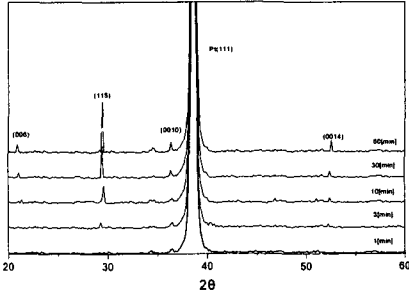
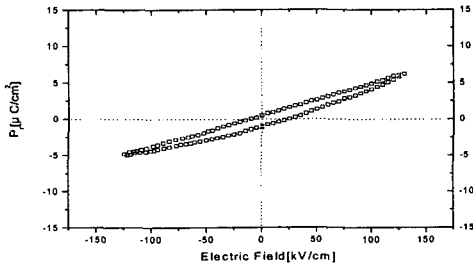
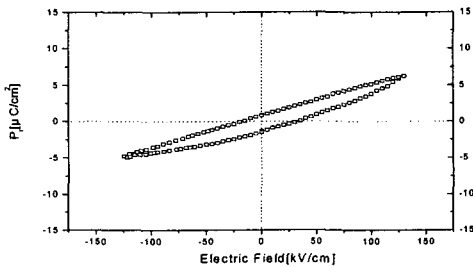


그림 2. 산소분위기에서 다양한 열처리 시간에 따른 SBT 커패시터의 x-ray 회절모양

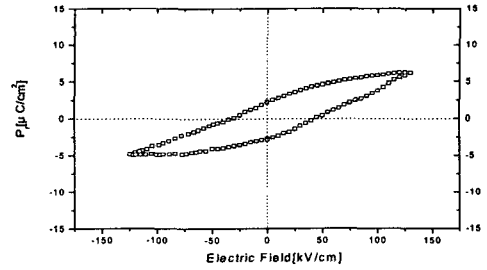
이러한 원인은 열처리 시간이 증가할수록 증착된 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 활성화에너지가 충분하여 결정화가 증가되기 때문으로 판단된다.



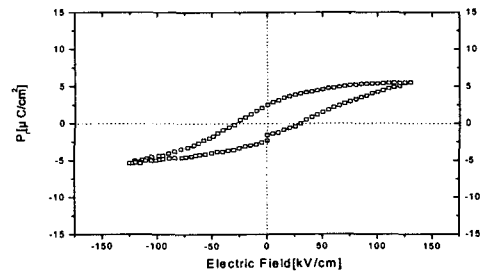
(a) 1min



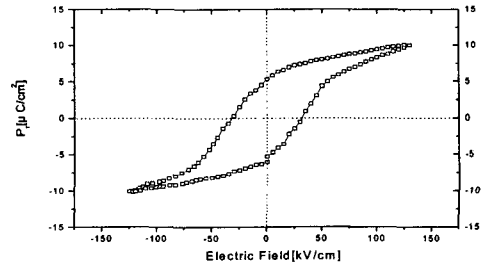
(b) 3min



(c) 10min



(d) 30min



(e) 60min

그림 3. 산소분위기에서 다양한 열처리 시간에 따른 SBT 커패시터의 P-E 이력곡선

또한 모든 시편에서 열처리 온도와 관계없이 (105) 우선 배향성과 약한 (0010)(006)(0014)피크가 관찰되었으며, 열처리시간 10min 이상에서 (105)피크가 상대적으로 크게 증가함을 알수 있었다.

산소분위기에서 열처리 온도에 따른 결정구조 및 배향성을 알아보기 위하여 XRD 형태를 그림2에 나타내었다. 750℃에서 열처리 시간에 따라 XRD 피크의 변화를 관찰할수 있으며 XRD 피크의 상대적 세기를 볼때 박막의 결정성은 열처리시간이 증가함에 따라서 배향성이 같은 방향으로 향상되었음을 확인할수 있다.

그림 3은 750℃에서 다양한 열처리시간에 따른 분극이력곡선이다. 증착후 1분동안 열처리한 후 이력특성을 측정할 (a)에서는 이력특성은 나타나지 않았다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 3분동안 열처리한 박막 또한 이력특성은 크게 나타나지 않으나 10분동안 열처리한 박막의 경우 포화가 발생되기 시작하였다. 이것은 그림 2에서 10분동안 열처리한 박막의 경우 페로브스카이트 구조로 변화되어 이력특성이 나타나는 것으로 판단된다.[10] 또한, 30분동안 열처리한 박막의 경우 포화가 잘 이루어졌으며 60분 열처리한 박막의 경우 가장 잘 포화되었으며 잔류분극(2Pr)값과 항전계( $E_c$ )는 각각 약  $12.40[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ ,  $30[\text{kV}/\text{cm}]$  이었다.

그림 4는 SBT 박막을 열처리 시간에 따라 측정된 fatigue 특성을 나타낸 것이다. 750℃에서 열처리 시간에 따라 열처리한 시편에 5V를 인가하였을 때의 비휘발성 분극(non-volatile polarization)의 변화나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼,  $10^{10}$  cycle 까지 비휘발성 분극이 감소하지 않는 우수한 피로특성을 보였다.

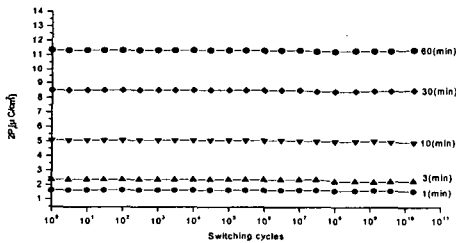


그림 4. 열처리 시간에 따른 SBT 커패시터의 fatigue 특성

#### 4. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제조된 SBT 커패시터를 산소분위기에서 750℃의 온도에서 열처리시간에 따른 강유전체 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1) X선 회절 분석 및 전자현미경 관찰로부터 페로브스카이트 상은 10min 후에 형성되었으며 열처리 시간의 증가에 따라 박막의 결정이 성장되었음을 알 수 있었다.

2) 60min동안 열처리한 SBT박막은 가장 완전한 결정화가 이루어졌으며, 전체적으로 균일하게 입자성장이 일어남을 관찰할 수 있었다.

3) SBT 박막의 잔류분극(2Pr)값과 항전계( $E_c$ )는 60min에서 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 각각 약  $12.40[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ ,  $30[\text{kV}/\text{cm}]$  이었다.

4) SBT 박막의 누설전류 밀도는 60min 동안 열처리한 경우 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 약  $2.81 \times 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$ 이었다.

#### 참고 문헌

- [1] Dong-soo Paik et al, "Fabrication and Characteristics of PZT Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Processing and Rapid Thermal Annealing", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 13, No. 4, pp.369, 1994.
- [2] Ichiro Koiwa et al, "Effects of H<sub>2</sub> sintering and Pt Upper Electrode on Metallic Bi Content in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin films for Ferroelectric Memories Prepared by Sol - Gel Method ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37 Pt.1 ,No.9B, pp.5192, 1998.
- [3] D.S.Shin et al, "Effects of Morphological Changes of Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Interface on the Electrical Properties of Ferroelectric Capacitor", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37. pp.5189, 1998.
- [4] C.I.Cheon et al, "Electrical Properties of SBT Ferroelectric Thin Films Prepared by MOD", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 12, No.2, pp.151, 1999.
- [5] M. A. Rodrinues et al, "Phase formation and characterization of the SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> layered-perovskite ferroelectric" Intergrated Ferroelectric, Vol. 14, pp. 201, 1997.