

펄스 레이저 아브레이션법에 의해 제조된 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 박막의 강유전 특성에 관한 연구

이전국 · 정형진 · O. Auciello* · A. I. Kingon**

세라믹스 연구부, 한국과학기술연구원, 서울

*MCNC, Electronics Technologies Division, RTP, NC 27709-2889, 미국

**재료공학과, 노스캐롤라이나 대학, NC 27692-2729, 미국

(1995년 7월 7일 접수)

Ferroelectric Characterization of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Film Fabricated by Pulsed Laser Ablation Deposition Technics

Jeon-Kook Lee, Hyung-Jin Jung, O. Auciello* and A. I. Kingon**

Div. Ceramics, KIST, Seoul

*MCNC, Elect. Tech. Div., RTP, NC 27709-2889, U.S.A.

**Dept. Mater. Sci. and Eng., NCSU, NC 27692-2719, U.S.A.

(Received July 7, 1995)

요 약

펄스 레이저 아브레이션 법으로 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 박막을 제조하였다. 저온 성장, 후 열처리에 의해서 백금 (111) 면 위에 다결정 층상 페로브스카이트 구조를 형성하였다. 하부 백금 전극으로 비스무스가 확산 침투하였고, 보호막 티타늄이 스트론튬 비스무스 탄탈륨 박막 층으로 확산 침투하였다. Pt/ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ /Pt 캐패시터 구조에서 스위칭 횟수 10^{11} 회까지 파티그 현상이 나타나지 않았고, 10^{-8} A/cm² 정도의 좋은 누설 전류 특성을 나타내고 있다.

ABSTRACT

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films were fabricated by pulsed laser ablation technics. Polycrystalline layered perovskite structure was grown on the platinum (111) plane by two step processes combining low substrate temperature deposition and high temperature post annealing. The bismuth component diffused to the lower platinum electrode and the titanium in the barrier layer diffused to $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film. The Pt/ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ /Pt capacitor structure, showed negligible fatigue failure until 10^{11} switching cycles, and the low leakage current of 10^{-8} A/cm².

Key words: Pulsed laser ablation, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, Thin film, Fatigue, Leakage current

1. 서 론

정전 시에도 기억된 정보가 지워지지 않는 불휘발성 기억 소자의 응용이 활발해 지고 있어서 강유전체 박막 캐패시터에 대한 관심이 높다. 이러한 용도로 주로 사용되는 강유전체는 페로브스카이트 구조의 티탄산 지르코늄산 연, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_6$, 혹은, PZT, 박막과 층상 페로브스카이트 구조의 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, 혹은, SBTO) 박막이 있다¹⁻⁴⁾. 이들 두 종

류의 강유전체 박막은 상 하부 전극을 백금으로 사용할 때에 다음과 같은 차이를 나타내고 있다. Pt/PZT/Pt 캐패시터 구조의 경우 $40\sim 50$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 높은 잔류 분극 값과 $10^{-8}\sim 10^{-9}$ A/cm² 정도의 낮은 누설 전류 특성을 가지고 있지만, $10^6\sim 10^7$ 회 이상의 스위칭 사이클에 의해서 잔류 분극 값이 줄어드는 파티그 현상이 나타나고 임프린트 문제점이 보고되고 있다⁵⁾. 그러나 Pt/ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ /Pt 캐패시터의 경우 $5\sim 12$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 잔류 분극값을 가지지만 10^{12} 회 이상의 스위칭 사이클

에서도 잔류 분극값이 줄어들지 않는 파티그 문제가 없는 캐패시터 특성을 가지고 있으며, 작은 임프린트 특성을 가지고 있다^{6,7)}. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막은 현재까지 졸겔법이나 액체 이동 증착법을 사용하여 제조하였다. 졸겔법으로는 Sr, Bi, Ta 졸 용액을 기판에 도포한 후 기판을 분당 3000 회 정도로 회전하여 건조제 막을 형성한 후, 750~850°C 에서 후열처리를 하여 건조, 결정화하여 세라믹스 박막을 제조하는 방법이다. 액체 이동 증착법은 Sr, Bi, Ta, 졸 용액을 분무 후 이동가스를 통하여 이동시켜 분당 10회 정도로 회전하는 기판에 증착과 동시에 열처리하여 세라믹스 박막을 제조하는 방법이다⁸⁾.

본 연구에서 사용한 펄스 레이저 아브레이션 방법은 주로 PZT 및 고온 초전도체 박막 제조에 많이 활용되어 오고 있다^{9,10)}. 이 방법은 248 nm 파장의 펄스 레이저 광을 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 세라믹스 타겟에 비추면 산화물 표면층 100~200 nm가 급속히 용융하여 부피 팽창에 의해서 풀림을 형성하고 이어서 타겟의 물질이 기판으로 이동하여 세라믹스 박막을 형성하는 방법이다. 이 방법은 타겟과 동일한 화학 양론의 박막을 형성시킬 수 있고, 다른 박막 제조 공정에 비해 낮은 온도에서도 결정상 박막을 형성시킬 수 있고, 다양한 산화물 박막을 쉽게 만들 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구는 펄스 레이저 아브레이션 방법을 사용하여 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 박막을 제조하고 박막의 결정 구조, 미세 구조, 전기적 특성을 관찰하는데 그 목적을 둔다.

2. 실험방법

펄스 레이저 아브레이션 장치는 Fig. 1과 같다. 진공 챔버는 터보 펌프를 사용하여, 기본 진공 1×10^{-7} Torr를 유지하였다. KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm, 펄스폭 25 ns)를 반복 3 Hz, 에너지 400~600 mJ(1.1~1.65 J/m²)로, 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 타겟을 아브레이션시켜, 스트론튬 비스무스 탄탈륨 박막을 형성시켰다. 기판 온도는 450°C, 박막 성장 중 산소 분압은 900 mTorr로 하였다. 기판으로는 Pt/Ti/SrO₂/Si를 사용하였고, 기판과 타겟 사이의 거리는 4.5 cm로 조절하였다. 기판 및 타겟은 시편 교환 챔버를 사용하여 주 진공 챔버의 진공을 유지하면서 교체하였다. 제조된 박막은 산소 분위기, 750°C에서 2시간 동안 열처리하였다. 상부 백금 전극은 직류 마그네트론 스피터링 법으로 제조하였고, 포토 리소그래피를 사용하여 40×40 μm² 크기의 상부 전극 패턴을 형성하였고 560°C, 산소 분위기에서 10분간 접촉 서냉을 하였다.

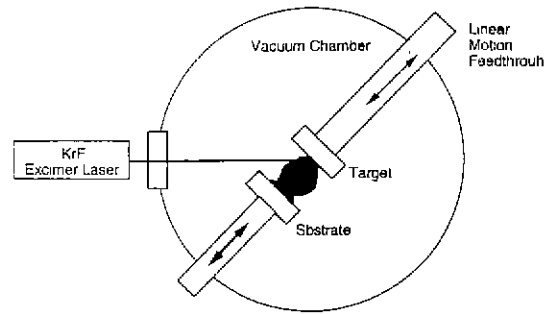


Fig. 1. Schematic diagram of pulsed laser ablation deposition system.

박막의 미세구조는 히타치사의 필드 에미션 주사전자 현미경으로 관찰하였고, 박막의 결정 구조는 Rigaku사의 X선 회절 분석기를 사용하여 분석하였다. 강유전 특성은 Radiant Tech.사의 RT66A 테스트를 사용하여 측정하였고, 누설 전류는 키슬리사의 모델 617 프로그램 일렉트로미터를 사용하였다. 유전상수의 주파수 특성은 휴렛 팩카드사의 모델 4192A 임피던스 분석기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

기판 온도 450°C, 레이저 에너지 400 mJ, 반복 회수 3 Hz 조건으로, 레이저 아브레이션하여 제조한 박막의 표면(Fig. 2a)에는 군데 군데 100 nm 정도 크기의 입자가 관찰되고 있다. 이러한 입자의 생성은 펄스 레이저 아브레이션법의 단점 중에 하나이다. 이 박막을 750°C에서 2시간 동안 열처리한 후의 파단면 구조는 Fig. 2b와 같이 치밀한 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 층과 하부의 백금, 티타늄, 산화 규소 층을 관찰할 수 있다. 물질의 상호 확산에 의한 하부 전극 층의 미세 구조 변화를 관찰할 수 있다.

펄스 레이저 아브레이션 법에 의해 형성된 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 박막은 EPMA 분석 결과 몰%로 Sr : Bi : Ta = 21 : 39 : 40으로 2.5% 정도의 비스무스 손실을 관찰할 수 있다. 이는 공정 중에 발생하는 비스무스의 휘발과 기판에서 백금 하부 전극으로의 확산(Fig. 3 참조)에 의한 비스무스 손실로 관찰된다. 형성된 박막의 깊이 이차 이온 스펙트로스코피(SIMS Depth Profile)를 관찰하면 Fig. 3처럼 비스무스의 백금 층으로의 확산을 관찰할 수 있다. 비스무스의 확산은 졸겔법에 의해 제조된 구조에서도 발생하며, 두 공정 모두 열처리 중에 발생하는 것으로 사료된다. 스트론튬과 탄탈륨은

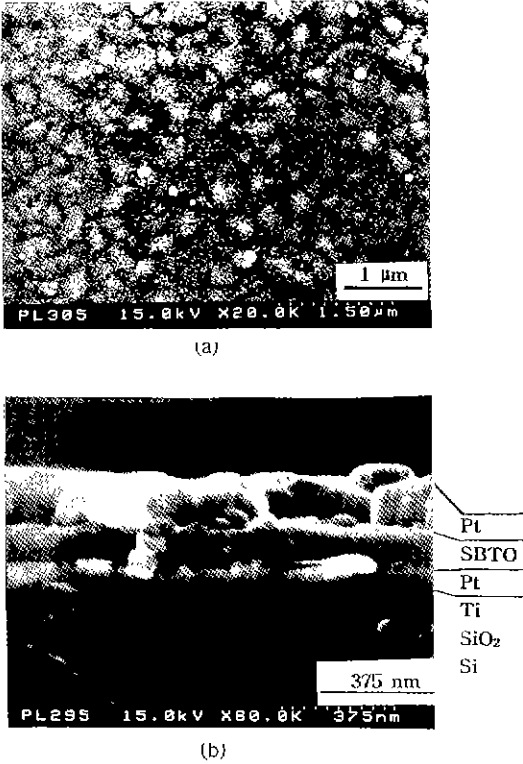


Fig. 2. Microstructure of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films of (a) surface deposited at 450°C , (b) cross section, post annealed at 750°C for 2 hrs.

하부 전극으로의 확산을 관찰할 수 없고, 보호막 티타늄이 10% 정도 백금 하부 전극을 통하여, 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 박막 쪽으로 이동한 것을 관찰할 수 있다.

기판 온도 450°C 에서 펄스 레이저 아브레이션법으로 제조한 박막은 아직 층상 페로브스카이트 구조를 나타내지 않고 중간 상을 나타내고 있다. 박막 성장 후 산소 분위기, 750°C 에서 2시간 동안 열처리한 후에는 Fig. 4 처럼 (115)면을 주 피크로하는 다결정 층상 페로브스카이트 구조를 나타내고 있다. 하부 백금 전극이 (111)면으로 배향되어 있지만 형성된 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 박막은 선택 방위 특성을 나타내지 않고 있다. 이 박막에 백금 상부 전극을 형성한 후의 분극-전계 특성 곡선은 Fig. 5와 같다 인가 전압 2~4 볼트에서 잔류분극 값과 코어시브 필드 값은 변화가 없다. 전계 100 kV/cm 부터 분극이 포화되기 시작된다. 특성 곡선은 불휘발성 기억소자로서의 활용이 가능한 직사각형에 가까운 형태를 가지고 있다.

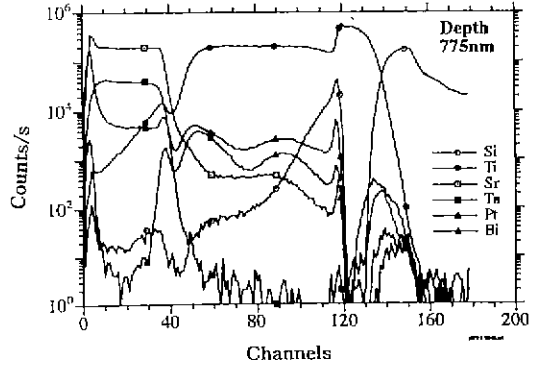


Fig. 3. Secondary Ion Mass Spectroscopy depth profile of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate.

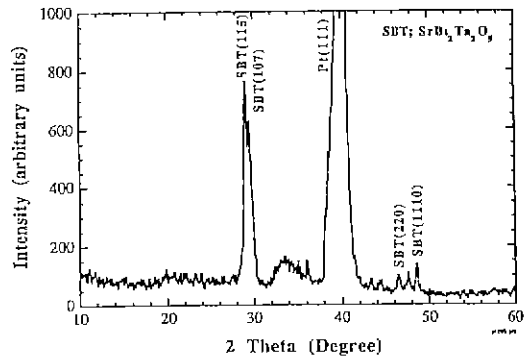


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate.

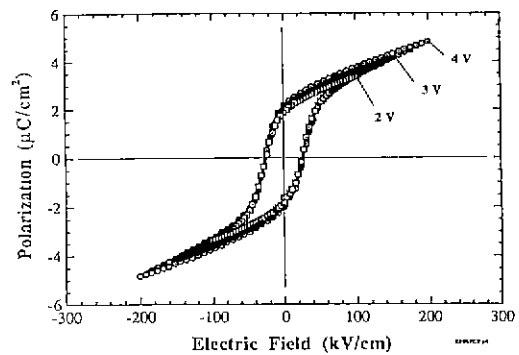


Fig. 5. Electric field dependency of P-E hysteresis loop of Pt/ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ /Pt capacitor post annealed at 750°C for 2 hrs. Test were done on $40 \times 40\ \mu\text{m}^2$ contacts.

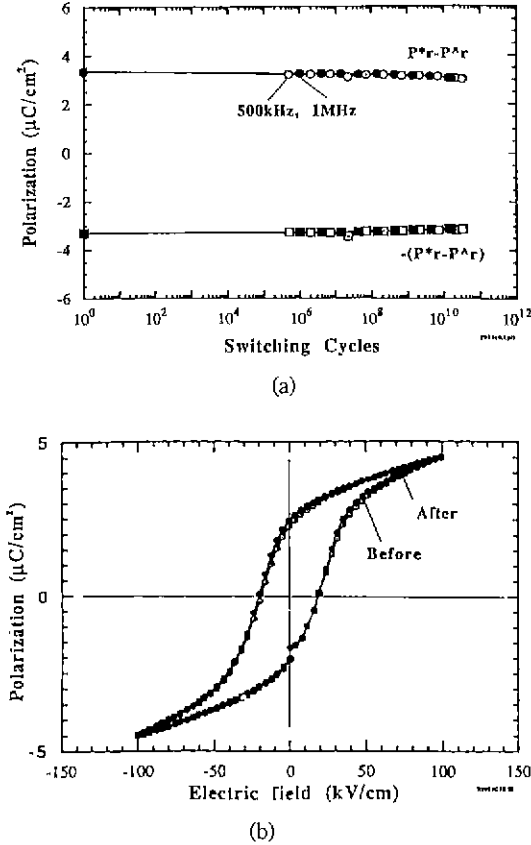


Fig. 6. (a) Fatigue curve and (b) P-E hysteresis loops of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt capacitor post annealed at 750°C for 2 hrs. before and after fatigue test. Fatigue test were done on 40×40 μm² contacts using a +/-2 V, 500 kHz, 1 MHz bipolar square pulse.

분극 전계 특성을 측정할 때에 일차 쓰기를 -2 볼트를 인가하고, 읽기를 +2 볼트 줄때 관찰되는 잔류 분극값을 스위칭 잔류 분극, P*r 이라 하고, 이어서 다시 읽기 +2 볼트를 인가 할 때의 잔류 분극을 논스위칭 잔류 분극, P^r 이라고 한다. 따라서 (P*r-P^r) 값을 불휘발성 메모리에 이용할 수 있는 실질 분극값으로 고려한다. Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt 캐패시터의 +/-2 볼트 반복 스위칭 펄스에 대한 잔류 분극치의 변화는 Fig. 6a와 같다. 인가 스위칭 펄스의 주파수가 500 kHz 일 때에나, 1 MHz 일 때에 관계 없이 스위칭 횟수 10¹¹ 회까지 잔류 분극치의 변화가 거의 없는 안정한 박막을 관찰할 수 있다. 펄스 레이저 아브레이션 방법으로 생성시킨 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 박막은 제조 중의 비스무스 손실과

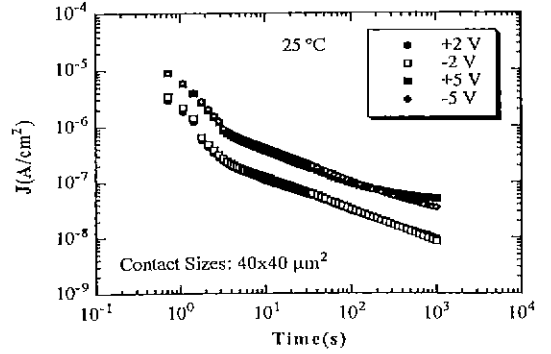


Fig. 7. Current-time curves of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt capacitor post annealed at 750°C for 2 hrs. Test were done on 40×40 μm² contacts under the DC fields of +/-2, 5 V.

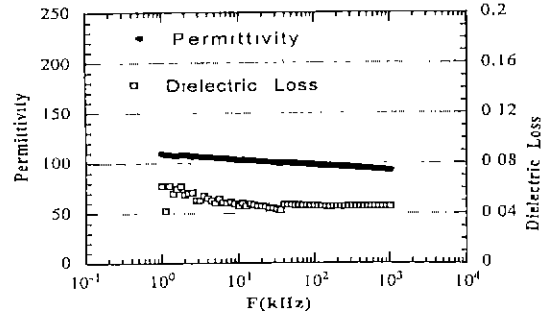


Fig. 8. Frequency dependency of dielectric constant and dielectric loss of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt capacitor post annealed at 750°C for 2 hrs. Test were done on 40×40 μm² contacts.

하부 전극 내부로의 비스무스의 확산에 따라, 형성된 스트론튬 비스무스 탄탈륨 박막이 화학 양론값으로부터 벗어난다. 상하부 전극과 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 박막과의 반응에 의한 계면 현상을 관찰하여 미세 구조 제어를 하여 기본 특성을 향상시킬 수 있다. 10¹¹ 회 스위칭 펄스를 사용한 전 후의 분극 전계 특성 곡선은 Fig. 6b처럼 곡선의 큰 변화를 보이지 않고 있으며 대칭적인 특성 곡선을 나타내고 있어서, 불휘발성 기억소자의 양호한 장기 특성을 알 수 있다.

시간에 따른 잔류 특성은 Fig. 7처럼, 인가 직후 전압이 커지면 잔류 밀도가 10% 정도 커짐을 알 수 있다. 2볼트 인가 후 16분 경과 후의 잔류 밀도는 10⁻⁸ A/cm² 정도로서 양호한 누설 전류 특성을 나타내고 있다. 이 값은 RuO₂/PZT/RuO₂ 캐패시터가 파티고 문제는 해결하였지

만 누설 전류값이 10^{-5} A/cm² 정도인 것과 비교하면 상당히 좋은 값이다¹¹⁾.

유전 상수의 주파수 특성은 Fig. 8과 같다. 측정 주파수 1 kHz에서 1 MHz까지 증가함에 따라 유전 상수값은 110에서 90 정도로 15% 정도 감소를 보였고, 유전 손실은 0.04 정도를 나타내며, 기억소자로 활용가능한 양호한 값을 나타내고 있다.

4. 요약 및 결론

기존 방법인 졸겔법 대신에 펄스 레이저 아브레이션법에 의해 스트론튬 비스무스 탄탈륨 산화물 박막을 제조하였고, 이 박막의 결정 구조 및 미세 구조, 전기적 특성을 평가하였다. Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt 캐패시터 구조에서 백금 상하부 전극을 사용함에도 불구하고 스위칭 횟수 10¹¹회까지 잔류 분극의 손실을 나타내지 않는 안정한 파티그 특성을 나타내고 있다. 형성된 막은 비스무스가 2.5% 정도 손실을 보였고, 백금 전극을 통한 비스무스의 확산으로 스트론튬 비스무스 탄탈륨 박막의 고유 특성에 영향을 주고 있다.

REFERENCES

1. H. Wang, L.W. Fu, and S.X. Shang, "Preparation and properties of Bi₁Ti₃O₁₂ single crystal thin films," *J. Appl. Phys.*, **73**(11), 7963 (1993).
2. R. Ramesh, K. Luther, B. Wilkens, D.L. Hart, and E. Wang, "Epitaxial growth of ferroelectric bismuth tita-

- nate thin films by pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **57**(15), 1505 (1990).
3. N. Maffey, and S.B. Krupanidhi, "Electrical characterization of excimer laser ablated bismuth titanate films on silicon," *J. Appl. Phys.*, **72**(8), 3617 (1992).
4. P.C. Joshi, and S.B. Krupanidhi, "Switching, fatigue and retention in ferroelectric Bi₁Ti₃O₁₂ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, **62**(16), 1928 (1993).
5. H.N. Al-Shareef, K.R. Bellur, O. Auciello, and A.I. Kingon, "Effect of electrodes on the phase evolution and microstructure of PZT films," *Ferroelectrics*, **152**, 85 (1994).
6. C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, M.C. Scott, and L.D. McMillan, "Ferroelectric thin film," *International Patent Application*, WO 93/12542 (1993).
7. T. Sumi, N. Noriwake, G. Nakaus, T. Nakagawa, M.C. Scott, L.D. McMillan, and C.A. Paz de Araujo, *Integrated Ferroelectrics*, **6**, 1 (1994).
8. M. Huffman, "Liquid source misted chemical deposition-critical review," ISIF95 Meeting, Proceeding in Press in 1995.
9. R. Dat, D.J. Lichtenwalner, O. Auciello, and A.I. Kingon, "Electrical characterization of PZT thin films deposited by pulsed laser ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **64**(20), 2673 (1994).
10. T. Venkatesan, X.D. Wu, R. Muenchausen, and A. Piguet, *MRS Bulletin*, **17**(2), 54 (1992).
11. H.N. Al-Shareef, K.R. Bellur, O. Auciello, and A.I. Kingon, "Phase evolution and annealing effects on the electrical properties of PZT thin films with RuO₂ Electrode." *Thin Solid Films*, **256**, 73 (1995).