

Reactive Sputtering으로 제조된 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 전기적 특성에 미치는 조성의 영향

박상식 · 양철훈 · 채수진 · 윤순길 · 김호기*

충남대학교 공과대학 재료공학과
한국과학기술원 재료공학과*

Effect of Composition on Electrical Properties of SBT Thin Films Deposited by Reactive Sputtering

Sang-Shik Park, Cheol-Hoon Yang, Su-Jin Chae, Soon-Gil Yoon and Ho-Gi Kim*

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University, Daeduk Science Town, Taejeon 305-764, Korea

*Dept. of Materials Sci. & Eng., Korea Advanced Institute of Sci. and Tech., Taejeon 305-701, Korea

초 록 비휘발성 메모리 소자에의 적용을 위한 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 박막이 고순도의 Sr, Bi, Ta 금속타겟을 사용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 reactive sputtering법에 의해 증착되었다. 조성의 영향을 평가하기 위하여 Bi 타겟에 인가되는 전원의 변화와 열처리에 따른 C-F(capacitance-frequency), P-E(polarization-electric field), I-V(current-voltage) 등의 전기적 특성이 조사되었다. Bi의 양이 증가함에 따라 Bi layer 구조를 나타내는 (105)회절 피크가 증가하였고 700°C, 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리후 Sr과 Bi가 심하게 휘발되었으며 박막의 미세구조는 다공질이 되었다. 이러한 이유로 열처리된 박막의 누설 전류 밀도는 증가하였다. 열처리된 시편의 조성은 거의 화학양론비를 이루었으며 4.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 P값을 갖는 강유전(ferroelectric)특성을 나타내었다.

Abstract $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) thin films for nonvolatile memory application were deposited onto Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by reactive sputtering technique using Sr, Bi, Ta metal targets of high purity. In order to evaluate the effect of composition, the electrical properties of C-F(capacitance-frequency), P-E(polarization-electric field) and I-V(current-voltage) were investigated according to applied power to Bi target and annealing. With increasing the bismuth amount, the (105) diffraction peak of SBT film indicating the formation of a bismuth layered structure was increased. After annealing at 700°C, Bi and Sr were vaporized significantly and the microstructure of films was very porous, therefore the leakage current density of annealed film was increased. Annealed films showed almost stoichiometric composition and ferroelectric property with P_r of 4.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

1. 서 론

최근 비휘발성 메모리 소자에의 적용을 위한 강유전체 박막은 그들의 안정된 특성으로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다^{1~3)}. 이러한 응용을 위해 많은 강유전체 가운데 페로브스카이트 PZT 박막은 높은 Curie 온도와 큰 잔류분극등의 장점으로 인해 가장 널리 연구되어 왔다. 그러나 PZT는 고밀도 비휘발성

메모리 소자를 실현하는데 있어 장애 요소인 fatigue^{4,5)}, retention, imprint⁶⁾, depolarization 등의 문제를 가지고 있다. 이러한 문제점들은 하부 전극을 산화물 전극을 사용하여 이들 문제의 원인이 되는 결함들을 제거하려는 시도가 진행되어 어느 정도 성과를 얻었으나 이러한 경우 누설 전류의 상승을 초래하는 또 다른 문제점을 갖게 되었다. PZT의 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근에 Bi 층(layer)

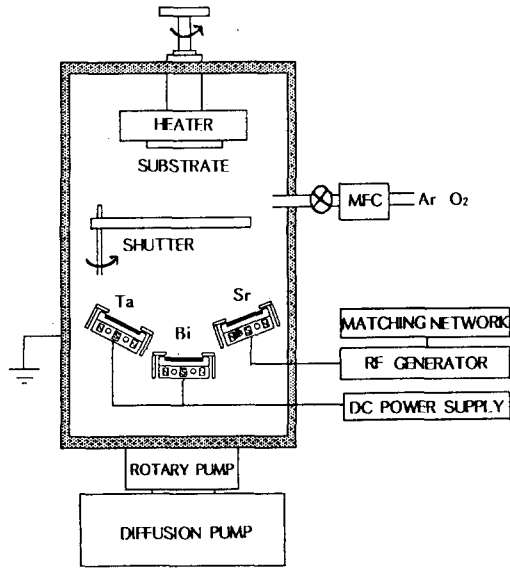


Fig. 1. Schematic diagram of reactive sputtering system

Table 1. Sputtering conditions of SBT thin film

Target-substrate distance	7cm
Rotation of substrate holder	3rpm
Base pressure of system	1.2×10^{-5} Torr
Sputtering pressure	5m Torr
Power	
Sr	35W (RF)
Bi	90~150W (DC)
Ta	250W (DC)
Sputtering gas (Ar : O ₂)	12 : 5
Substrate temperature	500°C

페로브스카이트족(perovskite family)을 갖는 강유전체 재료에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다^{7~10)}. 이들의 주된 연구 배경은 위의 문제점의 원인이 되는 것으로 추정되는 산소 공공(oxygen vacancy)이나 90°분역(domain)이 적게 함유되어 있기 때문이고 Bi layer가 열화를 막아주는 역할을 하기 때문인 것으로 보고되고 있다.

이들 Bi 층(layer) 페로브스카이트족을 갖는 강유전체 박막중 SrBi₂Ta₂O₉(SBT) 박막이 주목받게 된 이유는 약 10¹²cycle까지 fatigue 문제가 발생하지 않고 낮은 보전계(coercive field), 낮은 누설 전류, 양호한 retention 특성을 갖기

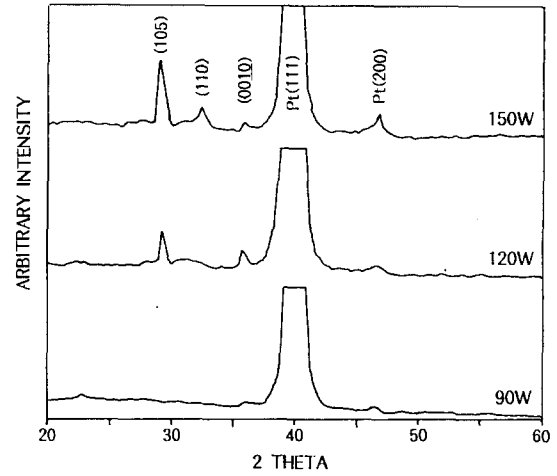


Fig. 2. XRD patterns of as-deposited SBT thin films with power applied to Bi target

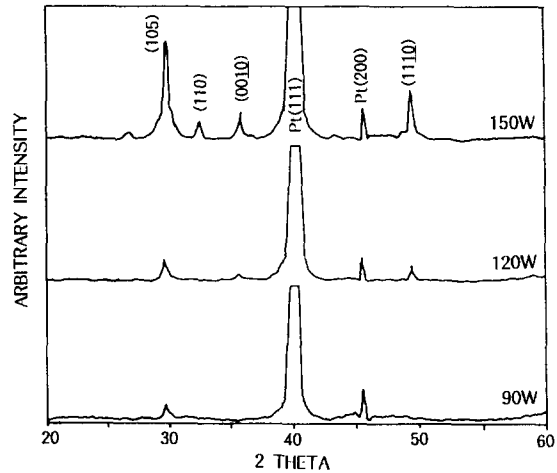


Fig. 3. XRD patterns of annealed SBT thin films with power applied to Bi target (Annealing: 700°C, 1hr, O₂ atmosphere)

때문이다.

최근까지 Laser ablation¹⁰⁾, Sol-Gel¹¹⁾, MOD¹²⁾, MOCVD¹³⁾ 등에 의해 연구가 진행되는 가운데 본 연구에서는 비교적 제조하기 쉬운 금속 타겟으로부터 산화물을 제조할 수 있으며 박막의 조성을 자유롭게 조절할 수 있는¹⁴⁾ reactive sputtering 방법을 이용하여 조성의 변화에 따른 전기적 특성의 변화를 평가하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 본 실험에 사용된 reactive sputtering system의 개략도이다. 그림에서와 같이 타

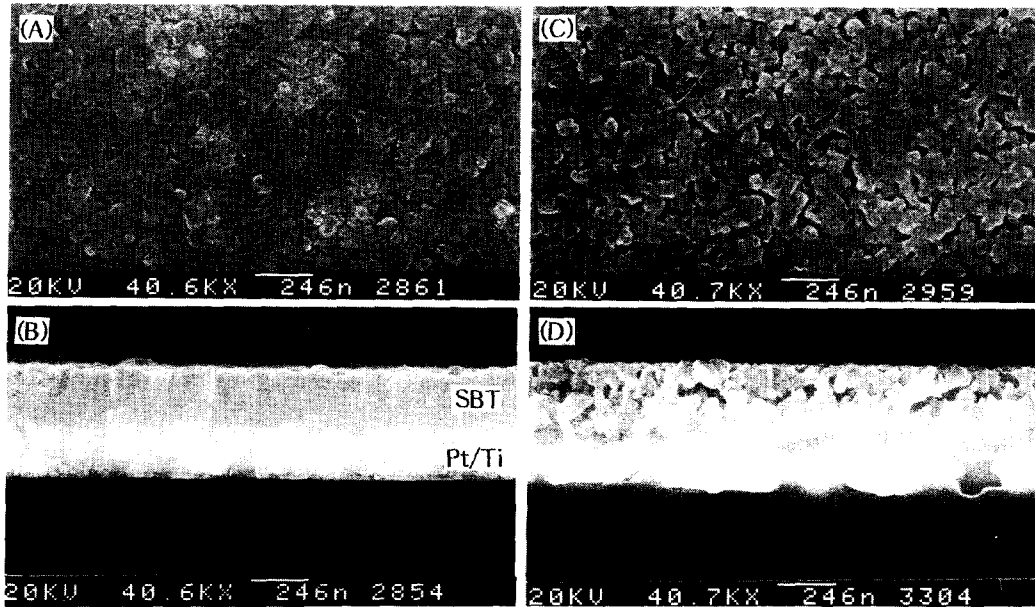


Fig. 4. SEM image of as-deposited(A), (B) and annealed(C), (D) SBT thin film

겟재료는 2" 크기의 고순도 Sr(99.99%), Bi(99.99%), Ta(99.99%)의 금속이 사용되었으며 Bi와 Ta은 DC power supply를 이용하였고, Sr은 산소 분위기에서 쉽게 산화되는 재료이기 때문에 안정된 sputtering을 위해 r.f. generator를 이용하여 sputter하였다. 상부에 히터와 연결된 기관 홀더는 박막의 균일성을 유지하기 위하여 회전 시켰고 개스는 Ar과 O₂이 사용되었다.

사용된 기관은 Pt/Ti/SiO₂/Si이고 열처리 조건은 2P값이 크게 증가하는 것으로 보고¹⁵⁾ 되는 700°C, 산소 분위기에서 1시간 동안 실시하였고 as-deposited박막과 열처리된 박막의 조성과 유전 및 전기적 특성이 비교되었다. 상세한 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. Table 1의 조건으로 증착된 박막은 XRD, SEM 등으로 구조 및 morphology를 확인하였고 각 시편의 조성을 확인하기 위하여 EPMA(electron probe micro analysis)와 AES(Auger electron spectroscopy)가 사용되었다. 또한 전기적 특성의 확인을 위하여 DC sputtering에 의해 0.3mm 직경의 Pt이 상부 전극으로 상온에서 증착되었다.

C-f(capacitance-frequency)특성은 HP 4192A impedance analyzer로 P-E(polarization-elec-

tric field) curve특성은 RT 66A에 의해, 누설 전류 특성은 HP 4145B semiconductor parameter analyzer에 의해 측정되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 500°C에서 Bi타겟에 인가되는 전원을 변화 시키면서 증착한 SBT 박막의 XRD패턴을 보이고 있다. 패턴으로 부터 Bi타겟에 인가되는 전원을 증가시킴에 따라 Bi layer구조의 형성¹²⁾을 나타내는 (105)피크가 크게 성장하고 있으며, 그 외의 SBT피크들도 나타남을 알 수 있다. 이는 박막 내에 Bi의 양이 일정 조성 이상 함유되어야만 완전한 SBT막이 형성됨을 말해 주며 특히 Bi의 휘발성 때문에 충분한 양이 공급되어야 함을 말해 주고 있다. Fig. 3은 Fig. 2의 박막을 700°C, 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리 한 후의 XRD 패턴이다. 일반적으로 sputtering에 의해 제조된 다른 박막의 경우처럼 열처리후 결정화도는 더욱 성장하여 열처리 전에 나타나지 않던 피크들이 나타나고 전체적으로 피크의 형태는 예리하게 성장하고 있다.

Fig. 4는 Bi에 120W의 power로 증착된 박막의 SEM 사진을 보여주고 있다. (A)와 (B)는 500°C에서 2시간 동안 증착된 박막의 표

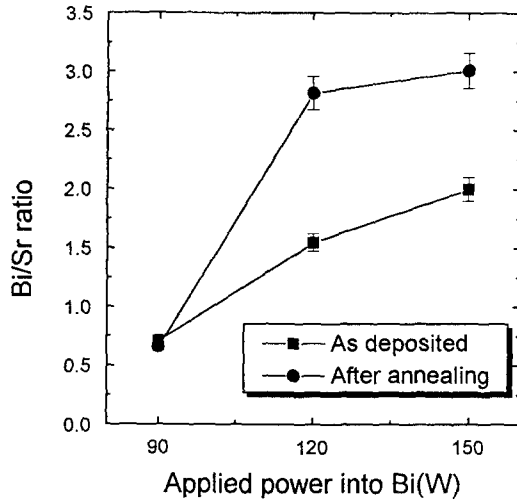


Fig. 5. Bi/Sr ratio of as-deposited and annealed thin film with power applied to Bi target

Table 2. Changes of composition ratio with 700°C, O₂ annealing [applied power : Sr : 35W, Bi : 120W, Ta : 250W]

atom	Sr	Bi	Ta
sample			
as-deposited	4.0	6.2	2.0
annealing	1.1	3.1	2.0

면과 단면 사진을 각각 보이고 있다. 결정립의 크기는 약 50nm이며 평탄한 구조를 가지며 이때 240nm의 두께로 성장하였다. (C), (D)는 증착된 시편을 700°C 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리 하였을 때의 표면과 단면의 형상을 보여주고 있다. 사진을 통해 표면 및 박막 내부 쪽이 다공질의 구조로 성장되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 조성 분석에 의해 확인된 것처럼 Sr, Bi의 많은 양이 휘발되었기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 5는 EPMA로 각 시편의 3지점에서 확인된 열처리 전 후의 Bi/Sr비를 나타내고 있다. Sr타겟에 인가되는 전원은 35W(r.f. power)로 고정시키고 Bi타겟에 인가되는 전원을 증가시키기에 따라 Bi의 상대적인 양이 증가함을 알 수 있다. 그런데 열처리후 휘발성이 강한 것으로 알려진 Bi에 비해 오히려 Sr이 더 많이 휘발되는 것을 알 수 있는데, 이러한 원인은 향후 연구되어야 할 부분으로 생각된다. Table 2에 Bi타겟에 인가 되는 전원이

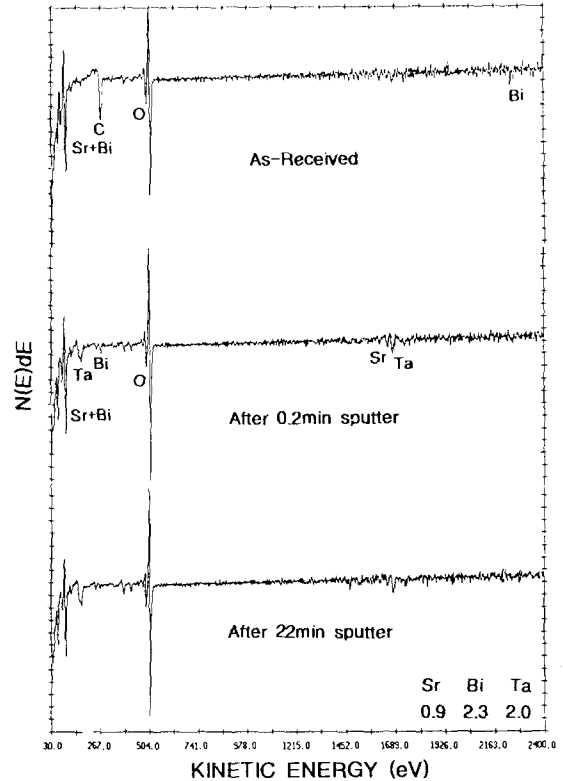


Fig. 6. AES spectrum of SBT thin film with ion sputtering time (applied power : Sr : 35W, Bi : 120W, Ta : 250W)

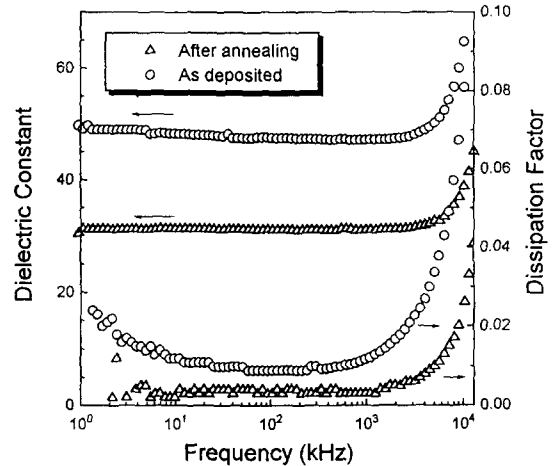


Fig. 7. Dielectric constant and dissipation factor of as-deposited and annealed SBT thin film as a function of frequency (applied power : Sr : 35W, Bi : 120W, Ta : 250W)

120W인 시편에서 열처리 전, 후의 EPMA에 의해 분석된 전체적인 조성비를 나타냈다. Table 2에서 보여주듯이 as-deposited 박막의

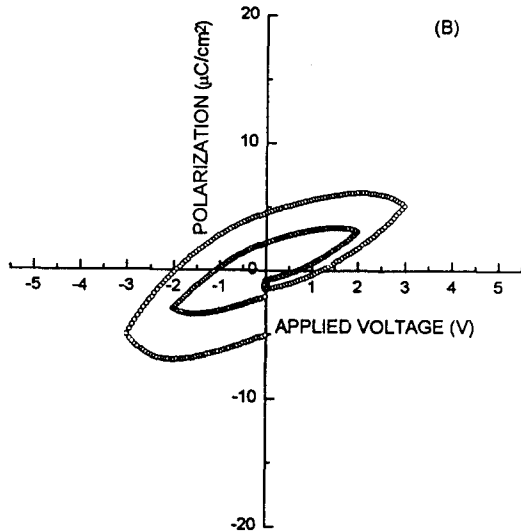
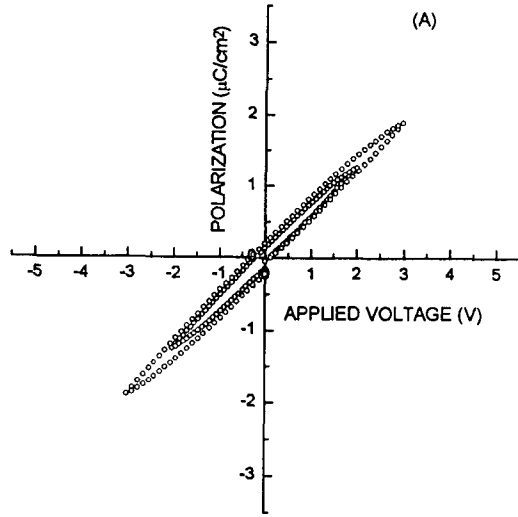


Fig. 8. P-E curve of as-deposited(A) and annealed (B) SBT thin film(applied power : Sr;35W, Bi;120W, Ta;250W)

경우 Sr과 Bi가 과잉으로 함유되어 있으며, 열처리후 Sr과 Bi가 심하게 휘발되어 원하는 조성에 가까워짐을 알 수 있다.

Fig. 6은 Bi타겟에 인가 되는 전원을 120W로 하여 제조된 시편을 열처리한 후 깊이 에 따른 조성을 확인하기 위하여 ion sputtering 시간별 Auger spectrum을 보여주고 있다. 표면의 스펙트럼에서 탄소 피크가 나타나고 Ta이 부족한 상태를 보여주지만, 0.2분간 sputtering 된 박막의 경우에는 탄소 피크가

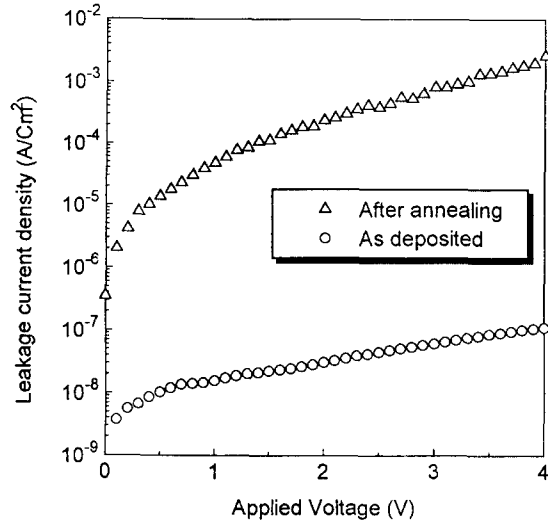


Fig. 9. Leakage current density of as-deposited and annealed SBT thin film as a function of applied voltage (applied power : Sr;35W, Bi;120W, Ta;250W)

나타나지 않아 탄소는 대기 중에서의 오염에 의한 것으로 판단되며, 22분간 sputtering된 스펙트럼의 경우, 피크 대 피크 강도를 가지고 계산된 Sr, Bi, Ta의 조성비는 0.9, 2.3, 2.0을 나타내고 있어 박막의 내부로 들어감에 따라 SrBi₂Ta₂O₉의 화학양론비에 접근하고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 as-deposited박막과 열처리된 박막의 주파수에 따른 유전 상수(dielectric constant)와 손실 계수(dissipation factor)의 변화를 보여주고 있다. 100kHz에서 각각 48과 31의 유전 상수와 0.009, 0.003의 손실 계수를 보이고 있다. 이와 같이 유전 특성에서의 차이가 나는 원인은 열처리 전 시편이 다공질의 구조를 갖는 열처리한 시편에 비해 분역(domain)의 회전은 쉽기 때문에 더 큰 유전 상수를 갖는 것으로 판단되고 열처리 전 시편의 높은 손실 계수 값은 식(1)로부터 정전용량 값이 크기 때문에 손실 계수의 값이 커지며 또 다른 요인에는 조성의 비화학양론성이 기여를 하는 것으로 판단된다.

$$\tan\delta = \omega CR \quad (1)$$

여기에서 $\tan\delta$ 는 손실 계수(dissipation factor)이고 ω 는 각주파수(angular frequency), $2\pi f$ 이고, C는 정전 용량(capacitance), R은 등가

직렬 저항(equivalent series resistance)이다.

Fig. 8은 열처리 전, 후 시편의 인가 전압에 따른 분극의 변화를 나타낸 그림이다. (A)의 경우는 이력(hysteresis)특성을 거의 나타내지 않는 상유전체의 거동을 보이는데, 이러한 원인은 Sr과 Bi가 과잉으로 들어가 있음에 의한 것으로 판단되며, 화학 양론비에 가까운 조성을 갖는 열처리된 시편의 경우 이력 곡선(hysteresis loop)을 나타내고 있다. 그러나 완전하게 포화되지 않은 상태로 $6.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 P_s값을 갖는데 이러한 원인은 화학양론비에서 이탈된 조성과 구조상의 불완전에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 형태의 이력 곡선은 박막의 누설 전류가 크기 때문인 것으로 보고¹⁰⁾되고 있다. 잔류 분극, P_r은 3V의 구동 전압에서 $4.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 값을 보인다. 이 값은 타 연구자^{10,13)}에 의해 얻어진 값과 유사한 값이라 할 수 있다.

Fig. 9은 열처리 전, 후 시편의 인가 전압에 따른 누설 전류 밀도를 나타낸 것이다. 열처리 전 시편의 경우 3V의 인가전압하에서 약 $6.1 \times 10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내지만, 열처리 후의 시편은 동일한 인가전압하에서 $8.0 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ 이 된다. 이러한 원인은 결정화도의 증가, Sr과 Bi의 휘발 및 치밀하지 못한 다공질의 구조가 누설 전류 증가에 기여하는 것으로 판단된다.

3. 결 론

본 연구에서 진행된 조성 변화 및 열처리에 따른 전기적 특성의 변화에 관한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1) Bi가 부족한 상태에서는 Bi layer구조를 갖는 상(phase)을 얻을 수가 없으며 박막을 열처리 했을 때 결정화도는 증가하고 Sr과 Bi가 심하게 휘발된다. 특히 Sr이 더욱 많이 휘발되고 700°C, 산소 분위기에서 1시간의 열처리는 다공질의 구조를 갖게 한다.

2) 열처리 전 상유전(paraelectric)특성을 보이던 박막은 열처리 후 강유전(ferroelectric)특성을 나타내는데 이러한 원인은 박막의 조성이 화학양론비에 가까운 값을 갖게 되면서 특성이 변화하는 것으로 판단된다.

3) 열처리 후 누설 전류 밀도의 상승은 결정화도의 증가, Sr과 Bi의 휘발 및 치밀하지

못한 다공질의 구조가 전도에 기여하기 때문이다.

참 고 문 헌

1. J.F. Scott and C.A. Araujo, *Science*, **246**, 1400 (1989)
2. S.K. Dey and R. Zuleeg, *Ferroelectrics*, **108**, 37 (1990)
3. G.H. Haertling, *J. Vac. Sci Technol.*, **9**, 414 (1991)
4. H. M. Duiker, P.D. Beale, J.F. Scott, C.A. Araujo, B.M. Melnick, J.D. Cuchiaro, and L.D. McMillan, *J. Appl. Phys.*, **68**, 5783 (1990)
5. T. Mihara, H. Watanabe, and C.A. Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 3996 (1994)
6. T. Mihara, H. Watanabe, and C.A. Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4168 (1993)
7. H.N. Al-Shareef, D. Dimos, T.J. Voyle, W. L. Warren, and B.A. Tuttle, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(5), 690 (1996)
8. J.J. Lee, C.L. Thio, and S.B. Desu, *J. Appl. Phys.*, **78**(8), 5073 (1995)
9. H. Tabata, H. Tanaka, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5146 (1995)
10. R. Dat, J.K. Lee, O. Auciello, A.I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(4), 572 (1995)
11. T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K. Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5096 (1995)
12. H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori, and C.A. Paz de Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5240 (1995)
13. T. LI, Y. Zhu, S.B. Desu, C-H. Peng, M. Nagata, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(5) (1996)
14. R.F. Bunshah, "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating", Noyes Pub. 2nd edition, **302** (1994)
15. H. Yoshimori, H. Watanabe, C.A. Paz de Araujo, L.D. McMillan, J.D. Cuchiaro and M.C. Scott, International Patent Application WO94/10702
16. S.D. Bernstein, T.Y. Wong, S.R. Collins, Yanina Kisler, and R.W. Tustison, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **361**, 477 (1995)