

PEMOCVD 에 의한 강 유전체 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 제조 및 증착온도 특성

성낙진·윤순길

충남대학교 재료공학과

Preparation and Characteristics of Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films Deposited by Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition Technique with Various Deposition Temperatures

Nak-jin Seong and Soon-Gil Yoon

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

(1996년 12월 12일 받음, 1997년 3월 12일 최종수정본 받음)

초 록 PEMOCVD에 의해서 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막이 낮은 온도에서 성공적으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 위에 증착되었다. 550°C에서 증착된 200nm 박막은 치밀하고 작은 결정립을 보였으며 3V의 인가전압하에서 이력곡선은 포화되기 시작하였다. 3V에서 박막은 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)는 각각 15μC/cm²과 50kV/cm이었다. 6V bipolar square pulse의 피로측정에서 박막은 1.0×10¹¹ cycles까지 피로현상을 보이지 않았다. PEMOCVD에 의해서 550°C에서 증착된 SBT 박막은 비휘발성 기억소자에 충분히 활용할 수 있다.

Abstract Bi-layered ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) thin films were successfully deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates at low temperature by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (PEMOCVD) technique. 200nm thick SBT thin films deposited at 550°C showed a dense and small grain size, and also showed a saturated hysteresis loops at an applied voltage of 3 V. The remanent polarization (P_r) and the coercive field (E_c) of SBT films at 3 V were 15μC/cm² and 50kV/cm, respectively. The films showed a fatigue-free characteristics up to 1.0×10¹¹ cycles under 6V bipolar pulse. The SBT capacitors deposited at 550°C by PEMOCVD were suitable for application to nonvolatile memory.

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 잔류분극 등의 장점으로 인해 가장 널리 연구되어 왔다. 그러나 PZT 는 고 밀도, 비 휘발성 메모리 소자를 실현하는데 있어 장애요 소인 fatigue^{4,5)}, retention, imprint⁶⁾, depolarization 등의 문제를 가지고 있다. 이러한 문제점들은 하부 전극으로 산화물 전극을 사용하여 이들 문제의 원인이 되는 결함들을 제거하려는 시도가 진행되어 어느 정도 성과를 얻었으나 이러한 경우 누설전류의 상승을 초래하는 또 다른 문제점을 갖게 되었다. 이들 PZT의 문제점을 해결하기 위하여 최근에 Bi 층(layer) 페로브스카이트족(perovskite family)을 갖는 강유전체 재료에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다^{7~10)}. 이들의 주된 연구배경은 위의 문제점의 원인이 되는 것으로 추정되는 산소 공공(oxygen vacancy)이나 90° 분역(domain)이 적게 함유되어 있기 때문이고 Bi layer가 열화를 막아 주는 역할을 하기 때문인 것으로 보고되고 있다.

이들 Bi 층(layer) 페로브스카이트족을 갖는 강유전체 박막 중 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 박막이 주목받게 된 이유는 약 10¹² cycle까지 fatigue 문제가 발생하지 않고 낮은 항전계(coer-

cive field), 낮은 누설 전류, 양호한 retention 특성을 갖기 때문이다.

최근까지 SBT 박막을 제조하는 방법으로는 Laser Ablation¹⁰⁾, Sol-Gel^{11,12)}, MOD¹³⁾, MOCVD¹⁴⁾ 등에 의해 연구가 진행되었는데 이러한 방법들 중에서 특히 넓은 면적의 증착과 step coverage, 그리고 치밀한 구조를 갖는 박막의 제조가 가능한 유기금속 화학증착법(MOCVD)이 가장 잘 알려진 증착법이다. 그러나 MOCVD에 의해서 발표된 연구결과에서도 증착은 500~600°C에서 수행하나 반드시 750°C 이상에서 annealing을 해야만 원하는 특성을 얻을 수 있다고 보고하고 있다¹⁴⁾. 아직까지 이 높은 제조온도는 FRAM에 적용하기에 걸림돌이 되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 증착온도를 낮출 수 있는 PEMOCVD 방법을 사용하여 증착온도를 변화시켜 SBT 박막을 제조하였으며 박막 제조 후 열처리 공정을 거치지 않았다. 그리고, 증착온도 변화에 따른 박막의 결정성, 박막의 조성, 그리고 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기판은 Pt(150nm)/Ti(50nm)/SiO₂(100nm)/Si로서 구입하여 사용하였다. Sr, Bi 그리고 Ta의 precursor로서 Sr(hfa)₂(tet)(Sr(C₅F₆HO₂)₂), Bi(C₆H₅)₃, Ta(C₂H₅O)₅를 각각 사용하였으며, 반응 기체로는 산소

Table 1. Deposition condition of SBT thin films

Deposition parameter	Range
Deposition temperatures	500-600°C
Chamber pressure	2 torr
RF power	130 watt
Bubbling temperature of Sr(hfa) ₂ (tet)	120°C
Ar gas flow rate of Sr source	80 sccm
Bubbling temperature of Bi(C ₆ H ₅) ₃	150°C
Ar gas flow rate of Bi source	80 sccm
Bubbling temperature of Ta(C ₂ H ₅ O) ₅	130°C
Ar gas flow rate of Ta source	15 sccm
O ₂ gas flow rate	200 sccm
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si

(99.99%)를 사용하였다. SBT의 증착조건을 간략하게 표 1에 나타내었다. 얻어진 증착층의 결정구조와 미세구조는 각각 X-ray diffraction(Rigaku, D/MAX-RC, Cu target, Ni filter)와 주사전자 현미경(Hitachi, S-2350)으로 분석하였다. 박막내의 각 성분들의 두께에 따른 변화를 관찰하기 위하여 secondary ion mass spectroscopy(SIMS)를 사용하였다. 또한 증착층의 조성은 증착온도의 변화에 따라서 확인하였으며 이때 electron probe micro analysis(EPMA)를 이용하였다. 박막의 전기 및 유전 특성을 위하

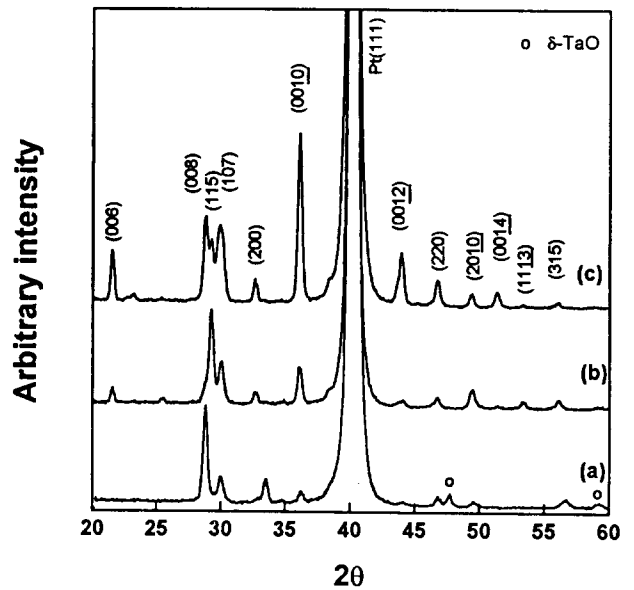


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of SBT thin films deposited at various temperatures. (a) 500°C (b) 550°C (c) 600°C

여 증착된 SBT박막위에 0.1mm 직경의 shadow mask를 이용하여 dc sputter로 Pt를 증착하여 MIM(metal-insulator-metal)구조를 형성하였다. 박막의 capacitance-voltage (C-V)와 capacitance-frequency(C-F)는 HP 4194A impedance-gain phase analyser를, 누설 전류 특성은 Keithley 617 programmable electrometer를 이용하

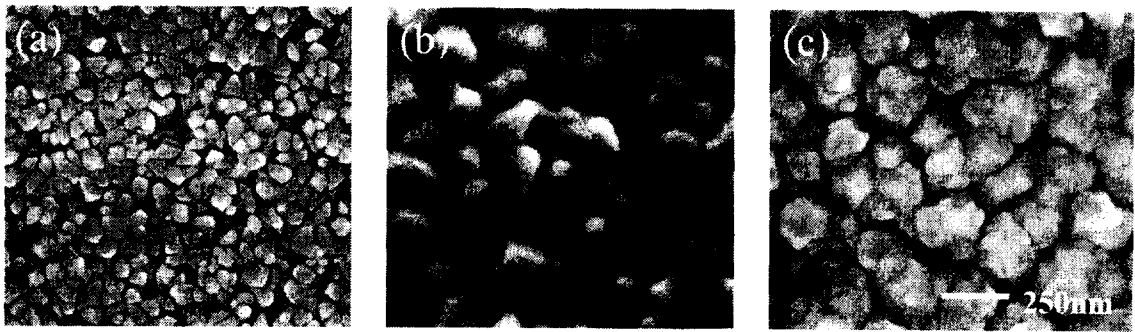


Fig. 2. SEM surface images of SBT films deposited at (a) 500, (b) 550, (c) 600°C.

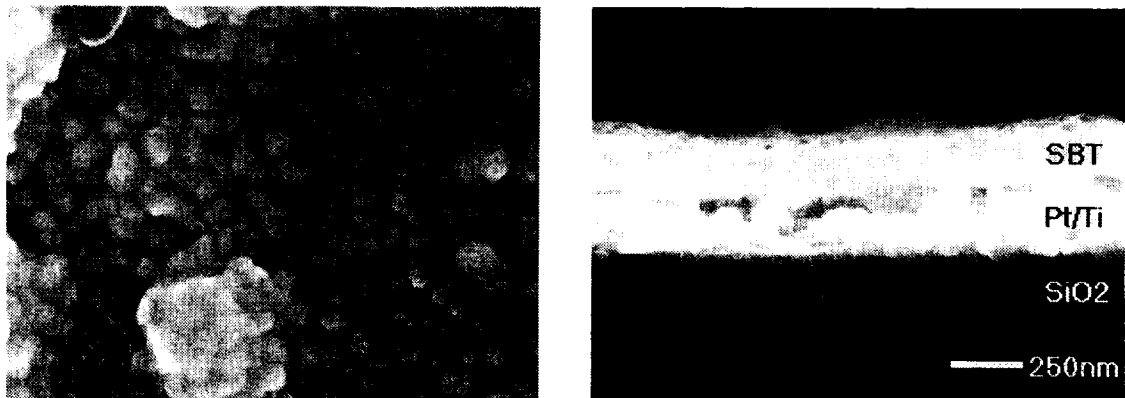


Fig. 3. SEM surface and cross-sectional images of 200nm thick SBT films deposited at 550°C

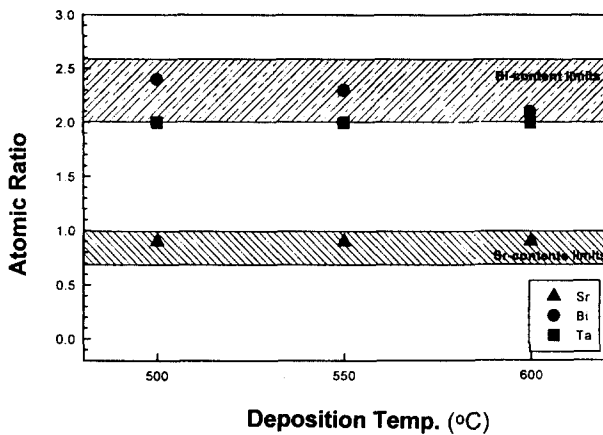


Fig. 4. Atomic compositions of SBT thin films deposited at various temperatures.

였으며 polarization-electric field(P-E)와 피로 특성은 RT66A를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착온도에 따른 SBT박막의 X-ray 패턴을 보여준다. 증착온도 500°C에서부터 결정화된 orthorhombic 다결정 SBT 피크를 나타내는 여러 결정면을 보이고 있으며, 550°C까지(115) peak 강도가 크게 나타나지만, 600°C까지 증착온도가 증가하면 (00l) 방향의 peak, 즉 (006), (0010), (0012), (0014)의 강도가 증가하였는데, 이것은 온도가 증가할수록 c축방향으로의 우선배향성이 증가함을 나타낸다. Sol-Gel 방법으로 제조후 800°C까지 열처리된 SBT박막의 경우도 c축방향으로의 우선 배향성이 증가된다는 보고와 일치한다^{12,15}. Fig. 2는 증착온도 변화에 따른 박막의 표면 미세구조를 보여준다. 증착온도가 증가함에 따라 SBT 결정립의 크기는 서서히 증가하는 경향을 보여준다. 증착온도에 따라 박막의 두께는 약 260nm로 거의 변화가 없었다. Fig. 3은 증착온도 550°C에서 90분 동안 증착한 박막의 표면과 단면을 보여준다. 박막의 미세구조는 구형이며 치밀하고 균일한 형상을 보이는데, 단면사진으로부터 박막의 두께는 약 200nm를 나타내었다.

Fig. 4는 SBT박막의 증착온도에 따른 각 성분의 조성을 electron probe micro analysis(EPMA)로 측정한 결과를 보여준다. 그림에서 빗금친 부분은 Ogi그룹¹¹에서 Sol-Gel법에 의해서 제조된 SBT박막이 강 유전 특성을 나타내는 조성 범위를 표시한 것이다. 보고된 논문에서 조성은 SBT(x/y/2.0)에서 $0.7 \leq x \leq 1.0$, $2.0 \leq y \leq 2.6$ 으로 표시되었다. 그러므로 본 연구에서도 위 조성 범위를 맞추기 위한 실험을 수행하였는데 증착온도가 500, 550, 600°C에서 Sr:Bi:Ta은 각각 0.9:2.4:2.0, 0.9:2.3:2.0, 0.9:2.1:2.0 이어서 화학양론비에서 Sr은 부족하였고, Bi는 과잉으로 존재하였다. 증착온도가 증가함에 따라 Bi의 양이 감소하는데 Bi가 하부전극쪽으로 확산되기 때문이라고 추측되어 이를 확인하기 위해 SIMS를 행하였다. Fig. 5는 증착온도 550°C에서 얻어진 박막의 두께에 따른 각 성분의 조성

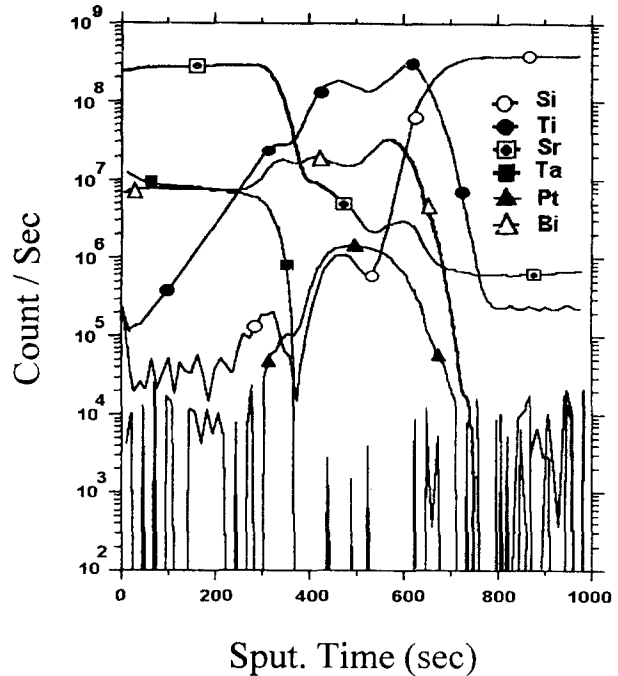


Fig. 5. Depth profile of secondary ion mass spectroscopy for 200nm thick SBT films.

변화를 secondary ion mass spectroscopy(SIMS) depth profile로 나타낸 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 Sr, Bi, Ta는 표면에서 계면까지 박막내에 균일하게 존재하였고, Sr과 Ta의 확산은 관찰할 수 없었다. 그러나, 하부전극인 Pt 밑에 adhesion layer인 Ti가 SBT박막내로 확산해 들어갔으며, 또한 Bi도 Pt/Ti층으로 확산했음을 알 수 있다. 이 결과들은 laser ablation¹⁰에 의해서 얻은 결과에서도 동일하게 발생한다. 본 연구에서 Ti의 SBT박막내로의 확산은 leakage current를 증가시키는 원인이 될 수 있다고 판단되는데, 이에 대한 연구는 더 구체적으로 연구되어야 한다.

Fig. 6은 증착온도의 변화에 따라 얻어진 박막의 주파수 변화에 대한 유전상수 및 유전손실의 변화를 보인다. 각 온도에서 증착한 SBT박막의 유전상수는 주파수의 증가에 대해서 약간의 dispersion을 보이며 550°C에서 증착한 박막의 100kHz에서 약 300의 유전상수를 보인다. 유전손실은 주파수의 변화에 따라 거의 일정한 변화를 보이며 100kHz에서 약 5%의 손실을 보인다. 약간의 큰 유전손실은 Bi나 Ti 등의 확산으로 결합들이 박막내에 형성되어 이들이 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

Fig. 7은 증착온도에 따라 얻어진 SBT 박막의 8V에서의 P-E이력곡선을 나타내었다. 500°C에서 증착된 박막은 X-ray 패턴상에서는 결정화가 이루어졌으나 아직도 완전한 강 유전특성을 나타내지 못하고 있으며, 증착온도가 550°C에서부터 완전한 이력곡선을 보이고 있다. 이력곡선이 양의 전기장 쪽으로 이동하였음을 보이고 있는데, 이는 내부 전기장이 top전극쪽으로 향하고 있음을 나타내며 top전극은 상온에서 dc sputtering으로 증착되었으므로 charge carrier들이 전극계면에 trap 되어 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 550°C에서 증착된 200nm두께의 SBT박막의 P-E이

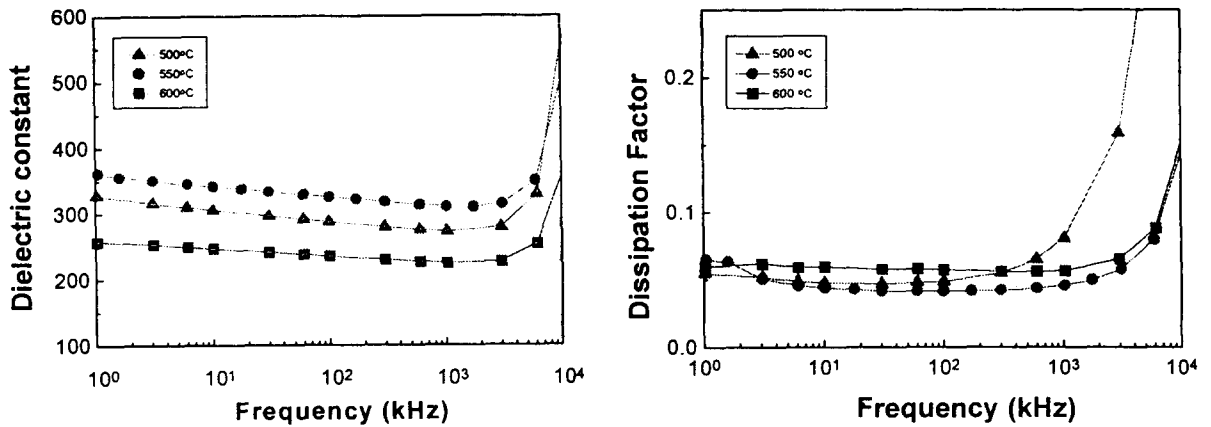


Fig. 6. Frequency dependence of the dielectric constant and dissipation factor of SBT films deposited at various temperatures.

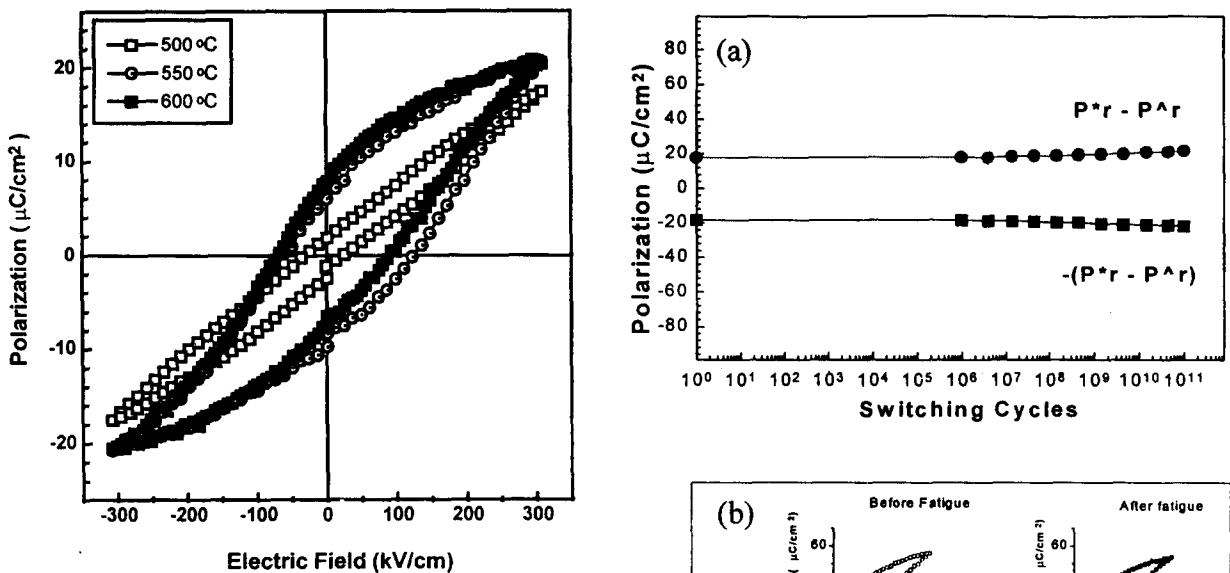


Fig. 7. P-E curves of SBT films deposited at different temperatures.

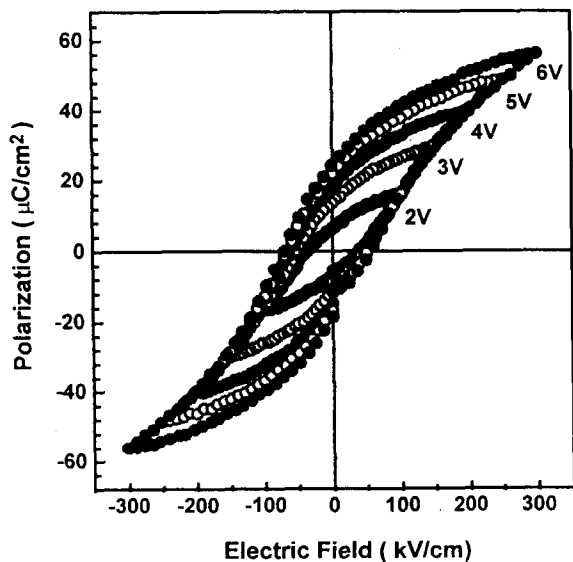


Fig. 8. P-E curves of 200nm thick SBT films deposited at 550°C.

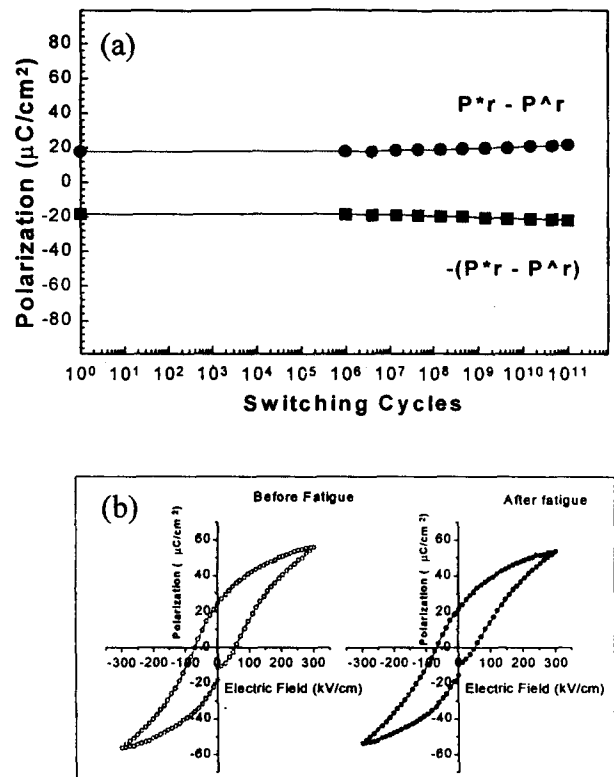


Fig. 9. (a) Fatigue curve and (b) P-E hysteresis loops before and after fatigue test of SBT films deposited at 550°C

력곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 이 박막은 3V에서부터 완전한 P-E 곡선이 포화되었음을 보이며 3V의 인가전압에서 잔류분극(P_r)은 약 $15 \mu C/cm^2$, 항전계(E_c)는 약 $50 kV/cm$ 을 나타내었다. Fig. 9는 550°C에서 증착된 200nm SBT박막의 피로 현상을 나타낸 것으로 Fig. 9(a)는 switching cycles에 따른 실질 분극량의 변화를 나타낸 것이며, Fig. 9(b)는 1.0×10^{11} cycle까지의 fatigue test한 후에 전과 후의 이력곡선의 변화를 보인 것이다. 피로특성은 1 MHz에서 6V bipolar square pulse를 사용하여 측정하였다. Fig. 8(a)에서 보여준 것처럼 약 1.0×10^{11} cycles까지 실질 분극량의 변화는 거의 없으며 fatigue test전과

후의 잔류응력 감소량은 약 4% 정도로 매우 미미하였다.

4. 결 론

PEMOCVD를 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 550°C의 낮은 온도에서 SrBi₂Ta₂O₉ 박막을 제조하였다. 제조된 SBT 박막은 증착 온도 500°C 이상에서부터 결정화되었으며, 강 유전 특성은 550°C 이상에서 증착된 박막에서 나타났다. 기판의 adhesion layer 인 Ti는 SBT 박막내에 확산하여 박막의 유전 특성에 영향을 미쳤다. 550°C에서 증착된 200nm 박막의 3V 인가 전압에서 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)는 각각 15μC/cm²와 50kV/cm였다. Pt를 상하부 전극으로 사용하였음에도 불구하고, 6V bipolar square pulse 하에서 피로 특성은 1.0×10¹¹ cycles까지 양호한 결과를 보여 PEMOCVD로 550°C에서 증착한 SBT 박막은 비휘발성 기억소자에 활용이 가능하다.

참고 문헌

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, C.A. Araujo, B.M. Melnick, J.D. Cuchiaro, and L.D. McMilland, *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, 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. Agtsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and Y.K. Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5096(1995).
12. K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(2), 221 (1995)
13. H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori, and C.A. Paz de Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5240(1995).
14. T. Li, Y. Zhu, S.B. Desu, C-H. Peng, M. Nagata, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(5), 616(1996).
15. T. Hayashi, H. Takahashi, and T. Hara., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4925(1996).