

RF magnetron sputtering법에 의해 제조된 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 강유전 특성에 관한 연구

박상식 · 양철훈 · 윤순길
충남대학교 공과대학 재료공학과

Ferroelectric Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering Technique

Sang-Shik Park, Cheol-Hoon Yang and Soon-Gil Yoon
Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University, Daeduk Science Town,
Taejeon 305-764

(1997년 2월 25일 받음, 1997년 4월 15일 최종수정본 받음)

초 록 FRAM(Ferroelectric Random Access memory)에의 응용을 위해 rf magnetron sputtering법을 이용하여 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 박막을 증착하였다. 사용된 기판은 Pt/Ti/SiO₂/Si이었으며 500°C에서 증착한 후 800°C의 산소 분위기 하에서 1시간 동안 열처리하였다. 증착시 증착 압력을 변화시켜 가면서 이에 따른 특성의 변화를 고찰하였다. 박막내의 Bi와 Sr의 부족을 보상하기 위해 20mole%의 Bi₂O₃와 30mole%의 SrCO₃를 과잉으로 넣어 타겟을 제조후 사용하였고 박막들의 두께는 300nm의 두께를 가지며 증착압력에 따라 다른 미세 구조를 보였다.

10mtorr에서 증착한 박막의 조성은 Sr_{0.6}Bi_{1.8}Ta_{2.0}O_{9.0}이었다. 이 SBT 박막의 잔류 분극(2P_r)과 보전계(2E_c) 값은 각각 인가 전압 5V에서 18.5μC/cm²과 150kV/cm이었고, signal/noise비는 3V에서 4.6을 나타내었다. 5V의 bipolar pulse하에서 10¹⁰cycle까지 피로 현상이 나타나지 않았으며, 누설 전류 밀도는 133kV/cm에서 약 1×10⁻⁷A/cm²의 값을 보였다.

Abstract $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) thin films were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates at 500°C by rf magnetron sputtering and annealed at oxygen atmosphere of 800°C. In this work, deposition pressure was considered as deposition parameter. 20mole% of excess Bi₂O₃ and 30mole% of excess SrCO₃ were added to the target to compensate for the lack of Bi and Sr in SBT films. The thickness of films were 300nm. The film composition of Sr_{0.6}Bi_{1.8}Ta_{2.0}O_{9.0} was obtained after deposition at 500°C. The remanent polarization(2P_r) and the coercive field(2E_c) of the SBT films deposited at 10mtorr were 18.5μC/cm² and 150kV/cm at an applied voltage of 5V, respectively. The signal/noise ratio, r was 4.6 at 3V. The SBT films showed a fatigue-free characteristics up to 10¹⁰ cycles under 5V bipolar pulse. The leakage current density of the SBT film was about 1×10⁻⁷A/cm² at 133kV/cm.

1. 서 론

비휘발성(non-volatile)메모리 소자에의 적용을 위해 강유전체 박막에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1~2)}. 특히 강유전체 물질 중에 Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT)는 높은 큐리온도, 큰 잔류 분극과 높은 유전 상수를 갖는 등 우수한 특성 때문에 가장 많이 연구되어 왔다^{3~4)}. 그러나 PZT는 Pt와 같은 금속 전극에서 switching cycle이 증가할수록 잔류 분극 값이 급격히 감소하는 피로(fatigue)⁵⁾ 문제를 가지고 있다. 이밖에 retention, imprint, depolarization 등의 단점을 가지고 있어서 고밀도 비휘발성 메모리의 상업화에 큰 장애 요인이 되고 있다.

이러한 피로의 원인으로 Desu와 Yoo⁶⁾ 등은 분극의 열화 현상이 전극과 강유전체 사이 계면에서의 산소 공공(oxygen vacancy)이 포획되기 때문이라고 주장하였고, Paz de Araujo⁷⁾ 등은 다른 미소적인 원인 즉, 90° 분역(domain)

에 의한 응력 완화 현상이라고 보고하였다. 전극과 강유전체 계면사이의 산소 공공의 포획문제를 해결하기 위하여 하부 전극을 La, Sr, Co, Ru, Ir 등의 산화물 전극을 사용하거나 La이나 Nb 등의 원소를 첨가하여 어느 정도의 성과를 얻었으나 이러한 경우에는 누설 전류가 상승하는 또 다른 문제점을 야기하게 되었다⁸⁾.

이러한 재료들의 피로 특성을 향상시키기 위하여 Bi층을 갖는 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 강유전체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{9~10)}. 이들의 주된 연구 배경은 위의 피로 문제의 원인이 되는 것으로 추정되는 산소 공공이나 90° 분역이 적게 함유되어 있고, Bi층이 분극의 열화를 막아 주는 역할을 하기 때문인 것으로 보고되고 있다. 그러므로 SBT는 10¹² cycle까지 피로를 일으키지 않고 또한 낮은 보전계(E_c), 낮은 결함 밀도, 낮은 누설 전류 및 양호한 retention 특성을 가지고 있어 강유전체 비 휘발성 메모리 소자의 적용에 가장 주목받는 재료가 되었고, 최근 SBT 박막은 몇몇 그룹에

Table 1. Sputtering conditions for SBT film preparation.

Target Material	$\text{Sr}_{1.3}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Diameter of targets	5.08cm
Target-Substrate distance	7cm
Base pressure of system	1.2×10^{-5} torr
Sputtering pressure	5~10mtorr
r. f. Power	70W
Sputtering gas(Ar : O ₂)	1 : 1
Deposition time	40min
Substrate temperature	500°C
Annealing temperature	800°C

의하여 laser ablation¹¹⁾, sol-gel¹²⁾, metalorganic decomposition(MOD)¹³⁾, MOCVD¹⁴⁾ 등의 방법으로 제조되었으나 rf magnetron sputtering에 의해서 SBT를 제조하여 보고한 연구 결과는 드물어, 본 연구에서는 증착 기술의 다양한 적용을 위해 rf magnetron sputtering 방법으로 증착 압력을 변화 시키면서 강유전체 SBT 박막을 제조하여 강유전 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

스퍼터링을 위한 타겟은 시약급의 SrCO₃, Bi₂O₃, Ta₂O₅ 분말을 혼합하여 제작하였는데, 증착후 박막내에 Sr과 Bi의 부족을 보상하기 위하여 타겟에 30mole%의 SrCO₃와 20mole%의 Bi₂O₃를 과잉으로 첨가하여 1000°C에서 하소 한 후에 직경 2inch의 크기로 압축 성형되었다. 기판은 Pt/Ti/SiO₂/Si를 사용하였고 초기 진공도는 1.2×10^{-5} torr까지 유지한 후 증착시 Ar과 O₂를 유량계에 의하여 조절하여 1 : 1로 주입하였으며 500°C의 기판온도에서 증착되었다. 개스를 주입후 진공챔버와 펌프 사이의 밸브를 조절하여 5, 7.5, 10mtorr의 압력으로 조절한 후 증착하였으며 증착된 박막들은 Pt 전극을 상부에 증착한 후 800°C의 산소 분위기로 조절된 석영관 로에서 1시간 동안 열처리되었다. 이에 관한 상세한 증착 조건을 Table 1에 나타내었다.

제조된 박막들의 결정구조는 Cu α radiation과 Ni 필터를 사용한 XRD에 의해 분석되었으며, 박막의 미세구조 및 두께는 주사전자현미경(SEM)에 의하여 확인되었고 박막의 조성은 EPMA로 분석하였다. 전기적 특성을 확인하기 위하여 증착된 Pt 상부전극은 상온에서 dc sputtering에 의해 100 μ m의 직경과 50nm의 두께로 제조 되었다. P-E (polarization-electric field) 측정과 피로시험은 RT 66A (Radiant Technology)로 실시하였으며 이때 펄스주기는 30 μ s, 펄스폭은 8.6 μ s로 하였고, C-F(capacitance-frequency)와 C-V(capacitance-voltage)특성은 HP 4194A impedance-gain phase analyzer를 사용하여 측정하였다. 누설 전류 특성은 Keithley 617 programmable electrometer를 이용하여 0.1V의 step과 20s의 지연시간 조건으로 측정하였다.

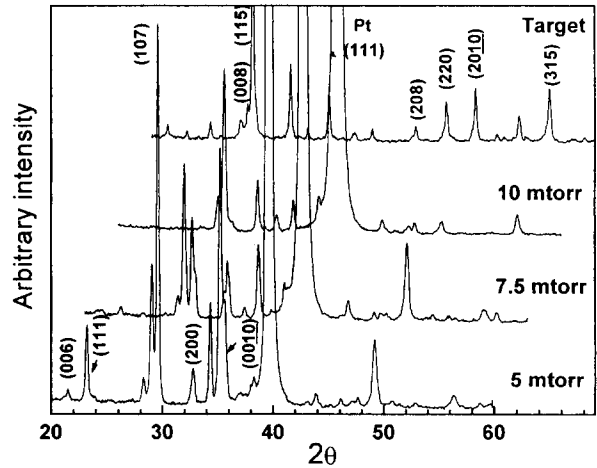


Fig. 1. XRD patterns of target and SBT thin films deposited at various pressures.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 제조된 타겟과 열처리 후, SBT 박막의 증착압력에 따른 XRD 패턴을 나타내고 있다. 타겟은 orthorhombic 구조의 SBT 피크를 보이고 있으며, 또한 주피크인 (115) 피크가 잘 형성되고 이차상이 존재하지 않아 타겟의 제조 조건이 적합하고 스퍼터링에 사용하는데 적절한 것으로 생각된다. 제조된 박막들은 증착압력이 높아짐에 따라 대부분의 피크 강도가 다소 감소함을 알 수 있다. 이는 증착압력이 높을 수록 입자들의 평균자유행로가 작아짐으로 인해 스퍼터된 입자들의 운동에너지가 감소하기 때문에 기판 표면에서의 표면이동도가 감소하여 박막의 결정성이 떨어짐에 기인한 것으로 판단된다. 또한 모든 박막에서 타겟에서 나타나지 않던 (107) 피크가 관측되며, 박막에서 관찰되는 피크들을 통해 특정 방향으로의 배향성이 보이지 않는 다결정 박막임을 알 수 있었다.

증착압력에 따른 표면 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 시편들의 표면 미세구조는 상당한 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다. 먼저 5mtorr에서 증착된 박막은 큰 입도를 갖는 판상의 미세구조이며, 7.5mtorr에서 증착된 박막의 미세구조는 비교적 구형의 형태를 유지한 치밀한 구조를 갖고, 10mtorr에서 증착된 박막은 침상의 미세 구조를 보였다. 두께는 모든 박막들이 약 300nm의 두께를 가짐을 확인할 수 있었다.

이 박막들의 P-E(polarization-electric field) 이력곡선은 Fig. 3(a), (b), (c)와 같다. 이력곡선으로부터 각각의 박막은 강유전 특성을 가짐을 확인할 수 있었으며 증착압력이 증가할 수록 잔류분극값인 2Pr이 증가한다. P-E 이력곡선의 모양은 가늘면서 사각 형태가 구동전압 측면에서 바람직하므로, 10mtorr에서 증착된 박막의 경우가 가장 바람직하다고 할 수 있다. 10mtorr에서 증착된 박막의 경우 5V에서 18.5 μ C/cm²의 2P_r값을 보이고 2E_c는 150kV/cm를 나타내었다. 잔류분극값은 MOCVD¹⁴⁾나 laser ablation¹¹⁾에 의한 박막보다 큰 값을 얻었다. FRAM 소자에는 구동

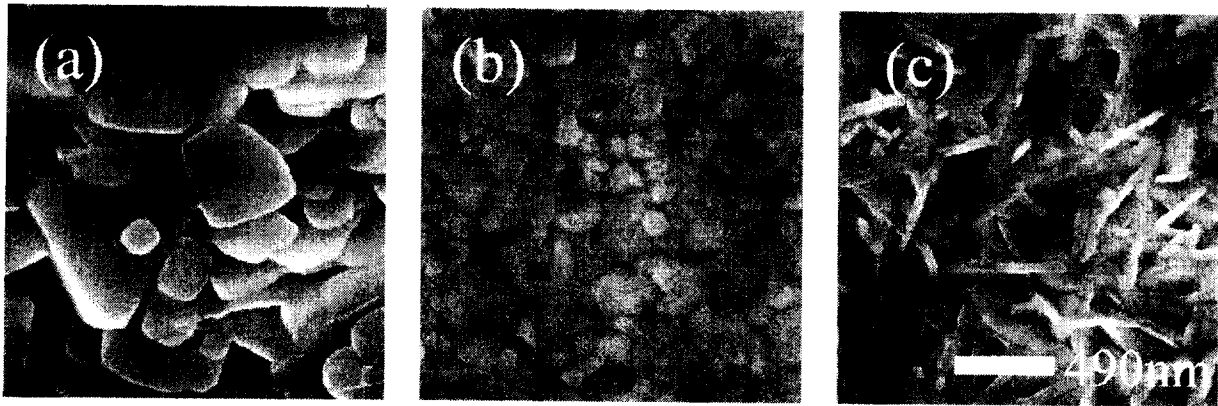


Fig. 2. SEM surface images of SBT films deposited at 5 mtorr(a), 7.5 mtorr(b), 10 mtorr(c).

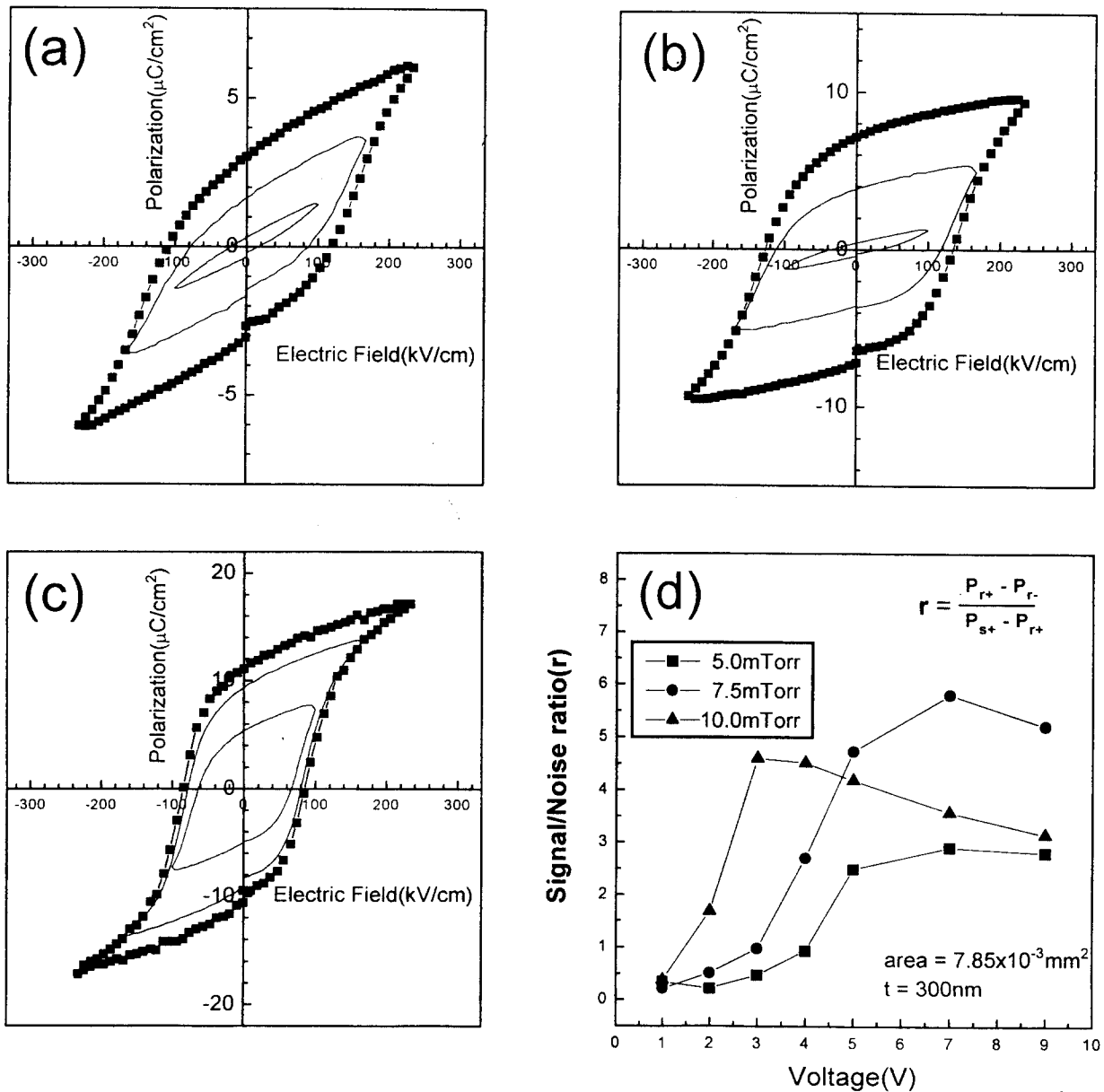


Fig. 3. P-E hysteresis loops of SBT films deposited at 5 mtorr(a), 7.5 mtorr(b), 10 mtorr(c) and the signal/noise ratio of SBT films(d)

전압이 작을수록 바람직하는데, T.Mihara 등에 의해 정의된 가능한 구동 전압을 예측할 수 있는 signal/noise ratio(r)¹⁵⁾

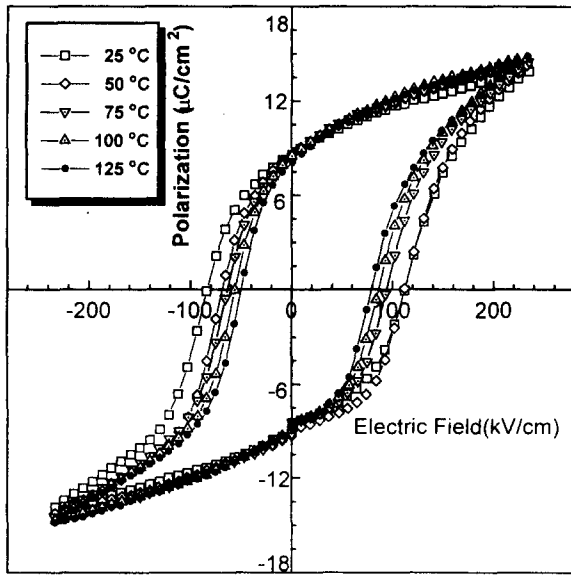


Fig. 4. Temperature dependence of P-E curve of SBT film deposited at 10 mtorr.

를 살펴보면 아래(1)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = \frac{P_{r+} - P_{r-}}{P_{s+} - P_{s-}} \quad (1)$$

여기서 P_{r+} 과 P_{r-} 는 각각 양과 음의 잔류분극값, P_{s+} 는 양의 포화분극값이다. 이 r 값이 클수록 낮은 전압에서도 소자를 구동시킬 수가 있는데 증착압력에 따른 각각의 시편에 대한 r 값을 Fig. 3(a), (b), (c)의 이력 곡선으로부터 계산하여 Fig. 3(d)에 나타내었다. P-E곡선으로부터 예측할 수 있는 것처럼 5mtorr에서 증착된 박막의 경우 r 값은 전압에 따른 증가가 완만하고 7.5mtorr에서 증착된 박막의 경우 5V 이상이 되어야만 큰 값을 갖는다. 10mtorr에서 증착된 박막의 경우 3V에서 4.6의 가장 큰 값을 나타내어 구동 전압의 측면에서 가장 안정된 특성을 가짐을 알 수 있다.

강유전체 커패시터는 넓은 온도 범위(-40~125°C)에서 전기적 특성을 만족시키는 것이 요구되고 있다. 그러므로 이러한 온도 범위에서의 특성 변화를 확인하는 것이 중요하다 하겠다. Fig. 4는 25~125°C의 온도 범위에서 분극값과 보전계의 변화를 확인한 결과이다. 온도가 올라감에 따라 잔류분극값이 상당히 작아지는 PZT의 경우와 달리 잔류분극값은 온도에 따라 큰 변화를 보이지 않으며, 고온으로 갈수록 보전계가 점차 감소하고 있다. 이것은 고온에서는 더 낮은 전압에서도 동작이 가능함을 의미한다. 이러한 결과는 D. J. Taylor 등의 결과¹⁶⁾와 잘 일치한다고 할 수 있다.

PZT에서 가장 문제시되는 피로특성을 확인하기 위하여 7×10^9 cycle 동안 $\pm 5V$ 양극(bipolar) 스위칭 펄스가 가해지는 동안 잔류분극값의 변화를 확인하였는데 Fig. 5(a)는 10mtorr에서 증착된 SBT 박막의 피로 시험 결과이다. 비휘발성 메모리 소자에 실질적으로 이용될 수 있는 분극 값

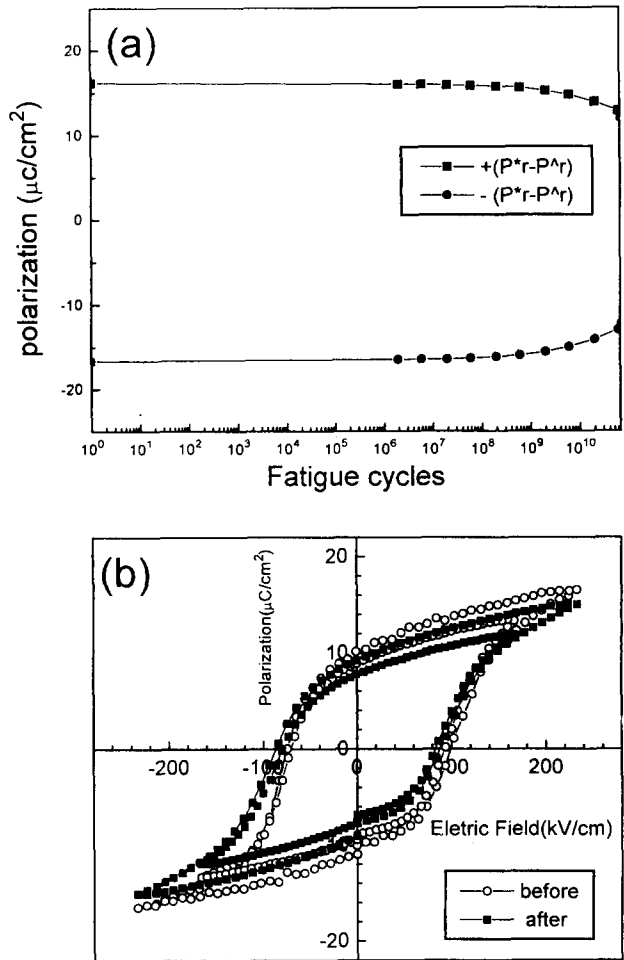


Fig. 5. Fatigue curves of SBT thin film(a) and hysteresis loops before and after fatigue test(b).

인($P^*_r, -P^*_r$)를 측정하였다. 여기서 P^*_r 은 스위칭 잔류분극이며 P^*_r 은 비스위칭 잔류분극이다. 분극의 피로 현상은 10^{10} cycle까지 거의 나타나지 않아, 동일 기판을 사용한 PZT의 경우, 10^7 cycle 후 50% 이상의 잔류 분극 감소를 보이는 경우와 비교할 때 우수한 피로 특성을 보였다. 피로 시험을 거친 후 잔류분극량이 많이 변하는 박막의 경우 이력 곡선을 확인해 보면 초기 상태에 비해 많이 변해 있음을 알 수 있는데 시험 전, 후 이력 곡선의 형태를 살펴보면 Fig. 5(b)의 5, 7V의 각 곡선에 나타난 것처럼 변화가 적은 안정한 내피로성을 가짐을 확인하였다.

Fig. 6은 10mtorr에서 증착된 박막의 인가전압에 따른 누설 전류 밀도를 보이는데, 누설 전류는 양극 바이어스의 인가시, 133kV/cm(4V)의 인가전계에서 약 $1 \times 10^{-7} A/cm^2$ 를 보인다. 이 값은 메모리 소자에 사용시 큰 문제는 되지 않는 것으로 사료되지만, 이 값은 MOCVD¹⁴⁾에 의해 제조된 박막 보다 다소 높는데 이것은 치밀하지 못한 미세구조에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 7은 10mtorr에서 증착된 박막을 이용하여 100Hz에서부터 10MHz의 범위에서 C-F(capacitance-frequency) 특성을 측정하여 계산된 주파수에 따른 유전 상수와 손실 계수 값의 변화를 보여주고 있다. 유전 상수와 손실 계수는 각각 1kHz에서 319와 0.04

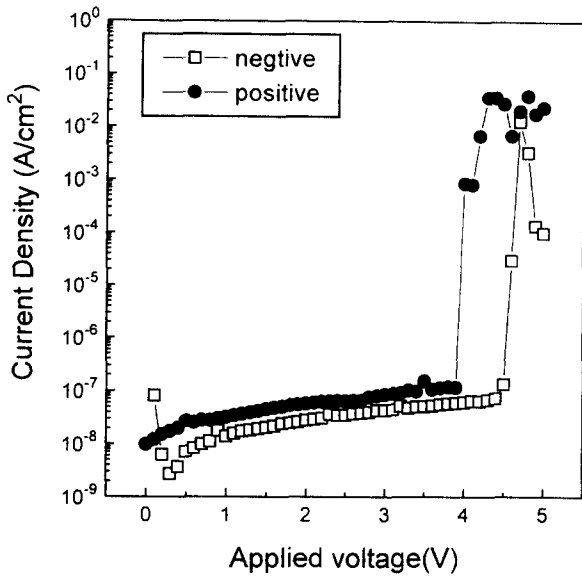


Fig. 6. Leakage current of SBT film deposited at 10 mtorr.

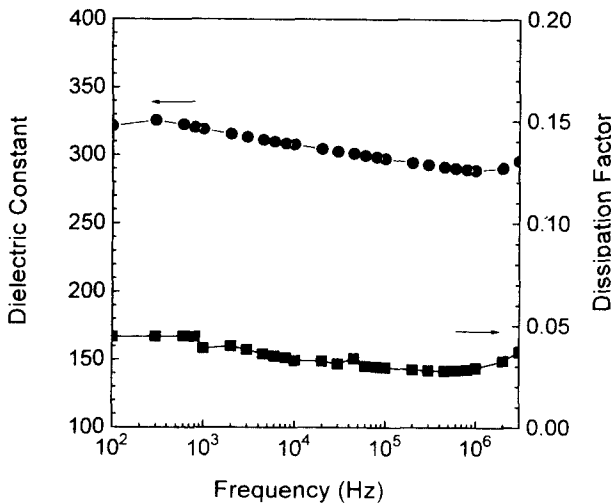


Fig. 7. Dielectric constant and dielectric loss of SBT films as a function of frequency.

를 나타내었다. 유전상수는 Mihara¹⁵⁾ 등에 의해 보고된 PZT의 950보다는 상당히 작고 SBT의 320과는 유사하다.

4. 결 론

rf magnetron sputtering법을 이용하여 500°C에서 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 SBT 박막을 증착 압력을 변화시켜 가면서 증착시켰다. 모든 증착 조건에서 SBT 박막은 유사한 결정 구조를 나타내었으며 증착된 박막의 두께는 300nm이었고 10mtorr에서 증착된 시편의 잔류 분극(2P_r)과 보전계(2E_c) 값은 5V에서 각각 18.5μC/cm²과 150kV/cm이

었으며 signal/noise비를 확인한 결과, 낮은 전압, 3V에서도 사용 가능할 수 있는 가장 우수한 특성을 나타내었다. 제조된 SBT 박막의 분극 값은 온도변화에 거의 무관하였으며, 보전계는 온도 증가에 따라 감소하였고, 피로시험 결과 3×10¹⁰ switching cycle 후에도 잔류 분극의 손실을 나타내지 않는 안정한 내피로성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J. F. Scott and C. A. Araujo, *Science*, **246**, 1400 (1989)
2. T. Sumi, N. Moriwaki, G. Nakane, Y. Judai, Y. Uemoto, Y. Nagano, S. Hayashi, and M. Azuma, *Integrated Ferroelectrics*, **6**, 1 (1995)
3. T. Hase, T. Sakuma; Y. Miyasaka, K. Hirata and N. Hosokawa, *Jpn. J. Appl. phys.* **32**, 4061 (1993)
4. J. T. Evans and R. Womack, *IEEE J. Solid-state circuits*, **SSC-23**, 1171 (1988)
5. T. Mihara, H. watanabe and C. A. Araujo, *Jpn. J. Appl. phys.* **33**, 5281 (1994)
6. S. B. Desu and D. P. Vijay, *Mater. sci. Engi.* **B32**, 75 (1995)
7. C. A. Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott. *Nature*, **373**, 627 (1995)
8. H. N. Al-Shareef, A. I. Kingon, X. Chen, and K. R. Bellur, *J. Mater. Res.* **11**, 2968 (1994)
9. H. N. Al-Shareef, D. Dimos, T. J. Voyle, W. L. Warren, and B. A. Tuttle, *Appl. phys. Lett.* **68(5)**, 690 (1996)
10. J. J. Lee, C. L. Thio, and S. B. Desu, *J. Appl. phys.* **78(8)**, 5053 (1995)
11. R. Dat, J. K. Lee, O. Auciello and A. I. Kingon, *Appl. phys. Lett.* **67(4)**, 572 (1995)
12. T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K. Ogi, *Jpn. J. Appl. phys.* **34**, 5096 (1995)
13. H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori, and C. A. Araujo, *Jpn. J. Appl. phys.* **34**, 5240 (1995)
14. T. Li, Y. Zhu, S. B. Desu and C-H. Peng, M. Nagata, *Appl. phys. Lett.* **68(5)** (1996)
15. T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe, and C. A. Araujo, *Jpn. J. Appl. phys.* **34**, 5233 (1995)
16. D. J. Taylor, R. E. Jones, P. Zucher, P. Chu, Y. T. Lii, B. Jiang, and S. J. Gillespie, *Appl. phys. Lett.* **68(16)**, 2300 (1996)