

PLD법에 의해 제조된 SBT 박막의 구조 및 전기적 특성

논문
13-1-11

Structural and Electrical Characteristics of the SBT Thin Films Prepared by PLD Method

마석범*, 오형록**, 김성구**, 장낙원***, 박창엽**

(Suk-Bum Mah*, Hyung-Rok Oh**, Seong-Goo Kim**, Nak-Won Jang***, Chang-Yub Park**)

Abstract

The structural and electrical characteristics of SBT thin films, fabricated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by a pulsed laser deposition(PLD), were investigated to develop ferroelectric thin films for capacitor layers of FRAM. Effects of target composition on the characteristics of SBT thin films were examined. Targets were prepared by mixed oxide method, and compositions of Sr/Bi/Ta on SBT was changed to 1/2/2, 1/2.4/2, 1/2.8/2, 0.8/2/2 and 1.2/2/2. SBT thin films were fabricated, as a function of substrate temperature and oxygen pressure, by PLD. The optimized condition, to fabricate high quality SBT thin films, was 700 °C of substrate temperature, 200 mTorr of oxygen pressure, and 2 J/cm² of laser energy density. Maximum remnant value(2Pr) of 9.0 μC/cm², coercive field value(Ec) of 50 kV/cm, dielectric constant value of 166, and leakage current densities of <10⁻⁷ A/cm² were observed for the films with 1/2/2 composition, which was prepared at the above PLD condition.

Key Words(중요용어) : SrBi₂Ta₂O₉(SBT), Ferroelectric thin films(강유전체 박막), Pulse laser deposition(PLD법), FRAM(강유전체 메모리)

1. 서 론

강유전체는 외부전계에 따라 반전이 가능한 자발분극을 갖는 고유전율 물질로, 강유전체 박막을 메모리 소자에 응용하고자 하는 연구들은 주로 두 가지 방향으로 진행되었는데, 한 방향은 고유전율을 갖는 특정한 강유전체막을 이용한 Gbit급의 고집적 DRAM 개발과 다른 방향은 강유전체의 특성인 높은 잔류분극을 이용, 비휘발성 기억소자인 Ferroelectric Random Access Memory(이하 : FRAM)의 개발이다. FRAM에서는 커패시터층의 강유전체 재료로서 주로 Pb 계열의 산화물이 높은 큐리온도와 낮은

공정온도, 큰 잔류분극을 가진다는 장점으로 인해 많은 연구가 진행되었다[1]. 하지만 이러한 Pb 계열의 박막은 Pb의 유해성 논란과 함께 반복적인 읽기/쓰기 동작을 통해 초기의 분극량이 감소하는 피로현상(fatigue)과 외부적인 요인에 의해 우선허상 상태가 존재하여 이력곡선의 이동(shift)을 발생시키는 이식현상(imprint)과 같은 문제점을 나타내었다[2].

최근 이를 개선할 새로운 재료로서 Bi 층상구조를 가진 Strontium Bismuth Tantalate(이하 : SBT)가 제안되었는데, SBT박막은 Pt 전극 하에서도 피로특성이 우수하며 낮은 항전계와 누설전류, 그리고 양호한 데이터 유지특성과 낮은 유전율을 장점으로 갖는 대신 700 °C 이상의 높은 공정온도와 Pb 계열에 비해 상대적으로 낮은 잔류분극을 보이는 단점을 가지고 있다[3].

박막을 제작하는 방법에는 CVD, Sputtering, Sol-Gel, MOD, Pulsed Laser Deposition(이하 : PLD)등의 다양한 방법들이 있는데, 그 중 PLD법은 비교적 간단한 시스템을 가지면서 증착조건이 박막의 조성이나 미세구조, 강유전성질 등에 미치는 영

* : 용인송담대학 전기설비과
(경기도 용인시 마평동 571-1, Fax : 0335-336-9535 E-mail : sbma@dragon.ysc.ac.kr)

** : 연세대학교 전기·컴퓨터공학과

*** : 삼성전자 반도체연구소 TD팀

1999년 8월 31일 접수, 1999년 12월 14일 심사완료

향들을 비교적 신속히 고찰할 수 있을 뿐 아니라, 저온에서의 박막형성 및 고품질의 배향성 박막형성에 유리한 박막 증착법으로 알려져 있다[4].

본 논문에서는 Bi 층상 구조를 가진 SBT박막을 PLD법으로 제작, FRAM으로의 응용가능성을 타진하고자 한다. 현재, SBT박막에 대한 연구는 SBT 조성변화와 박막제작방법 그리고 제작조건에 관한 연구가 주류를 이루고 있는데[5], PLD법을 이용한 최근의 연구에서는 Bi가 과잉된 조성이 화학양론적인 조성보다 우수한 강유전성을 나타낸다고 하였다[6]. 한편, MOD법에 의한 연구에서는 Sr이 결핍된 조성에서 우수한 강유전성을 나타낸다고 하였는바[7] 이에 SBT의 화학양론적 조성비를 가진 타겟과 함께 Sr과 Bi의 몰비를 변화시킨 타겟을 제작, 박막화 시킴으로써 FRAM 응용을 위한 요구조건에 부합하는 SBT 박막의 최적 조성을 검토하고자 하며, 또한 박막증착시 기판온도 및 산소압력등의 PLD 공정변수들이 SBT 박막의 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험 및 측정

2.1 타겟 및 박막제작

SBT 박막을 제작하기 위하여 먼저 산화물 혼합법을 이용하여 타겟으로 사용될 SBT 벌크 세라믹스를 제조하였다. 이때 Bi의 휘발을 보완하기 위하여 기본조성에 과잉으로 40 wt% Bi를 첨가한 분위기에서 소결하였다. 또한, SBT의 화학양론적 조성비인 Sr/Bi/Ta = 1/2/2의 기본조성에서 1/2.4/2, 1/2.8/2, 0.8/2/2, 1.2/2/2로 변화시킨 여러 조성의 타겟을 제작하였다. 실험에 사용된 펄스 레이저 증착 시스템의 레이저로는 Q-switched Nd:YAG laser를 사용하였고 파장은 제3고조파인 355 nm를 이용하였다. 레이저 빔은 광학 렌즈를 사용하여 챔버의 타겟에 조사하였다.

SBT 박막을 제조하기 위한 기판으로는 Pt(2000 Å)/Ti(500 Å)/SiO₂(6000 Å)/(100 p-type Si)를 사용하였다. 기판은 아세톤을 이용하여 30초간 초음파세척을 한 후 IPA를 가열, 기화시켜 기판을 세척, 건조를 하였다. 이후 건조된 기판을 챔버 내의 발열부에 부착 후 표면 연마된 타겟을 타겟홀더에 장착시킨 다음 기판을 증착온도까지 가열시킨 후 실험조건에 해당하는 압력(100~500 mTorr)까지 O₂를 공급한 상태에서 박막을 증착하였으며 타겟표면의 국부적 용제를 막기 위해 타겟을 회전시키면서 증착을 하였다. 또한 PLD법을 이용한 증착의 공정조건들이 박

막특성에 미치는 영향을 측정하고자 기판온도, 증착압력, 증착시간, 기판과 타겟간의 거리등의 변화를 통한 다양한 조건 속에서 실험을 행하였으며, 그 구체적인 조건들은 표 1과 같다. 제작된 SBT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해서는 상부전극이 필요하므로 진공 증착기를 사용하여 기판과 전극의 저항접촉성(ohmic contact)을 향상시키기 위해 제조된 박막을 150 °C 정도로 가열한 상태에서 직경 250 μm인 금(Au)원형전극을 박막 위에 증착하여 MFM(금속-강유전체-금속) 구조의 캐패시터를 제작하였다.

표 1. PLD 법에 의한 SBT 박막의 증착조건
Table 1. Deposition parameters of PLD process for SBT films.

Energy density	2 [J/cm ²]	
Repetition rate	5 [Hz]	
Substrate temperature	550~750 [°C]	
Deposition time	5~25 [min]	
Oxygen pressure	100~500 [mTorr]	
Distance (target-to-substrate)	4~6 [cm]	
Annealing condition	time	0~60 [min]
	temperature	700 [°C]
	pressure	1 [atm]

2.2 박막의 측정

XRD, SEM의 관찰을 통하여 제작조건에 따른 박막의 결정화 특성등 구조적 특성을 조사하였고, 유전특성, 이력특성, 누설전류 및 피로특성 등의 전기적인 특성을 조사하였다.

SBT의 조성비와 PLD 증착조건에 따른 SBT박막의 결정구조와 격자상수의 변화를 측정하기 위해 XRD 분석을 하였는데 제조된 박막의 시편두께가 얇기 때문에 X선의 입사각이 클 경우 박막의 결정면의 회절강도가 너무 작으므로 본 실험에서는 X선 입사각 α가 약 2°인 Rigaku사의 박막용 X선 회절 분석기로 20°~60° 까지 관찰하여 분석하였다. 이 때 사용된 파장은 CuKα를 이용한 1.542 Å이고, 주사속도는 4 deg/min, 샘플링 폭은 0.02 deg이었다. 또한, 박막의 미세구조와 표면상태를 관찰하기 위해 SEM 사진 분석도 실시하였다.

SBT 박막의 유전특성은 HP4663A LCR meter

를 사용. 상온에서 10 kHz, 50 mV에서 정전용량과 유전손실을 측정하여 유전율과 유전손실로 환산하였다. 이력곡선을 측정하기 위하여 일반적인 Sawyer-Tower 회로를 이용하였다. 인가 전압은 1 kHz, 0 ~ ±10 V의 정현파를 사용했고, sense 캐패시터로는 2.2 nF를 사용하였다. 이 때 사용된 function generator는 HP3311A이고 오실로스코프는 HP사의 54600A를 사용하였으며 HPIB를 통하여 PC와 인터페이스하여 제어 및 데이터 처리를 행하였다. SBT 박막 커패시터의 누설전류를 측정하기 위해 PC interface 된 HP4145B를 이용하여 인가전압을 0~8 V 까지 가변 시키면서 그에 따른 누설전류를 측정하였다. 피로특성은 Radiant 사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 virtual ground mode로 측정하였는데 pulse 인가는 function generator를 이용하여 1 MHz의 bipolar square pulse를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD분석

그림 1과 표 2는 Bi와 Sr의 몰비변화에 따른 XRD 패턴과 그 분석내용을 나타내고 있으며, Bi 양이 증가할수록 결정의 정방성은 미세하게나마 증가하는 경향성을 보인다. 이러한 정방성의 증가는 c의 증가가 아

닌 a의 감소로 이루어진 것으로 미루어 Bi양을 증가시키는 것은 적절한 c축 배향성을 가지지 못하고 있는 것으로 유추된다. 반면 Sr의 증가에 따라서는 정방성이 증가하는 경향과 c축으로의 배향성이 함께 증가함을 알 수 있으며, 또한 (115) 피크세기가 Bi 몰비변화에 의한 경우보다 거의 2배 이상의 큰 세기를 갖는다.

표 2. 타겟의 조성변화에 따른 SBT 박막의 XRD 분석
Table 2. XRD analysis results for SBT thin films grown with different target composition.

조성	a (Å)	c (Å)	c/a	volume (Å ³)	(115) peak	
					intens.	position (2θ°)
0.8/2/2	5.500	24.879	4.524	752.513	max	29.16
1/2/2	5.539	25.102	4.532	770.020	-	29.1
1.2/2/2	5.485	25.147	4.585	756.336	min	29.08
1/2/2	5.539	25.102	4.532	770.020	max	29.1
1/2.4/2	5.497	24.959	4.540	754.193	min	29.08
1/2.8/2	5.498	24.954	4.539	754.418	-	29.06

위 결과에 의하면 조성변화에 의한 결정구조 형성에

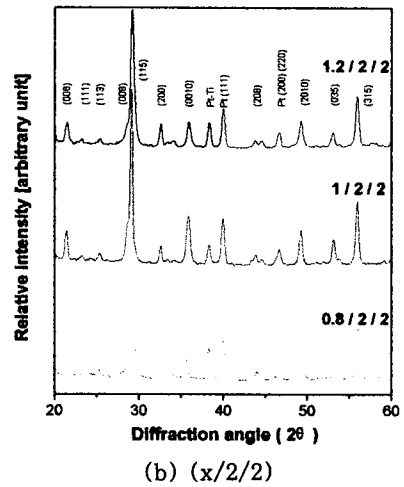
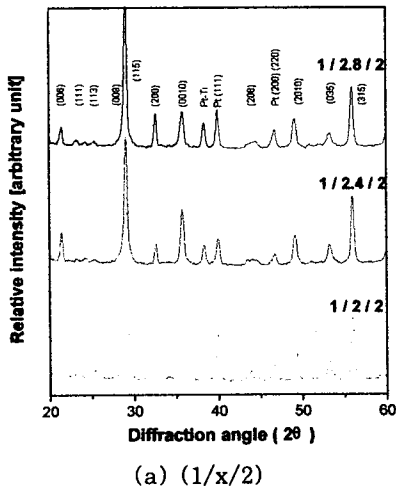


그림 1. 타겟의 조성변화에 따른 SBT 박막의 XRD 패턴
Fig. 1. XRD patterns of SBT thin films for different target composition.

는 Bi 몰비변화보다는 Sr몰비변화가 우세하게 작용하고 있음을 확인할 수 있으며, Sr 몰비변화시에 (115) 피크의 세기가 크다는 것은 우수한 강유전성 발현에 필수적인 [ab]방향의 배향성을 포함하는 다결정질상 형성 과정에 있어서 c축 배향성을 지나치게 강제함으로써 적절한 결정구조 형성에 부정적인 영향을 끼치는 것으로 전기적인 측정결과와 더불어 유추할 수 있다[8].

다음은 증착조건 변화에 따른 결정구조를 측정, 분석하였는데 조성에 따른 결정구조 분석과 이력특성을 측정한 결과 가장 우수한 강유전성을 보이는 1/2/2 조성을 적정조성으로 결정하고, 이 조성의 박막을 사용하여 기판온도와 증착압력을 변화시켜가며 PLD법에 의한 박막 증착에 있어서 적절한 증착조건을 고찰하였다.

그림 2는 기판온도 변화에 따른 XRD 패턴이다. 기판온도는 다른 증착조건들 중에서도 결정구조와 배향성에 가장 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있는데, 결정구조가 비정질상(amorphous)에서 페로브스카이트상(perovskite phase)으로 전이하는 과정에서 각 원자들의 이동도를 높이기 위한 적절한 열에너지의 공급은 필수적이며, SBT 경우에는 여러 증착법을 통해 결정화에 필요한 온도는 대체로 600 ℃ 이상의 온도가 요구된다고 보고되고 있다[9].

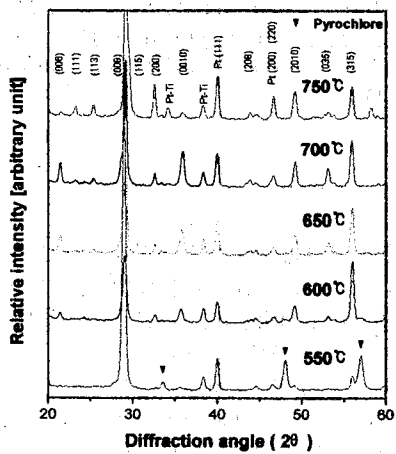


그림 2. 기판온도에 따른 SBT 박막의 XRD 패턴
Fig. 2. XRD patterns of SBT thin films for different substrate temperature.

기판온도가 550 ℃인 경우 주피크인 (115) 피크 세기가 가장 크게 보이고 있는 반면 가장 낮은 정방성 정도를 보이고있으며 피크가 나타나는 위치에 있어서

도 다른 증착온도와 비교했을 때 약간의 위치이동이 발생한 것으로 보인다. 또한, (006)(315)의 특성 피크들을 보아서도 낮은 기판온도로 인해 SBT 구조의 다결정상이 덜 이루어졌음을 알 수 있으며 이것은 다음의 SEM 사진 분석에서도 나타나듯이 결정립 (grain) 성장이 거의 이루어지지 않은 결과와 일치한다. 650 ℃에 이르면 각 결정면에 따른 피크들이 출현함으로써 페로브스카이트상으로 가는 중간 단계의 결정상들이 보이는데, 이러한 중간단계의 상들은 기판온도가 상승함에 따른 Pt의 반응성 증가 때문에 발생하게 되며 또한 페로브스카이트상 형성을 억제하는 역할을 하는 것으로 알려지고 있는데[10], 만약 이러한 중간단계의 상이 나타나지 않는 낮은 온도에서의 증착이 가능하다면 보다 효과적인 결정성장을 도모할 수 있을 것 같지만 일반적으로 고온에서 행해지는 후 열처리 과정이 또 문제시되는데, 결국 이것은 Pt 기판 상에서 고품질의 높은 분극량을 보이는 SBT 박막 증착에 어려움이 있음을 반증하는 것이기도 하다.

기판온도가 700 ℃에 이르면 [ab] 방향을 포함하고 있는 적절한 c축 배향성과 함께, (115) 피크폭도 좁아지면서 페로브스카이트상의 결정구조를 보이게 된다. 하지만 기판온도가 750 ℃로 상승하면 Pt 피크인 $2\theta=40^\circ$ 와 46° 근처에서의 피크가 커지는 동시에 주피크인 (115) 피크위치의 이동이 발생하고, 피크의 폭이 넓어지면서 세기가 커짐을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 높은 기판온도로 인해 Pt-Ti의 상호작용이 활발히 진행됨과 동시에 c축으로의 우선배향성이 증가했음을 의미한다. 또한 이것은 SEM 단면 사진에서 Pt와의 계면상태가 고르지 못한 결과에 뒷받침되고 있다. 이상의 분석결과에 따르면 각 증착온도에 따른 정방성 정도와 (115) 피크와의 관계가 반비례함을 볼 수 있는데, 이것은 SBT의 페로브스카이트상 형성을 위해서는 절대적으로 우세한 c축 방향으로의 단축 배향성보다는 [ab] 방향을 포함하는 c축 우선배향성이 수반되어야함을 의미한다.

그림 3은 증착압력에 따른 XRD 패턴을 보이고 있는데, 증착압력은 기판온도와 함께 중요한 증착조건 중의 하나로서 증착속도 뿐 아니라 증착 되는 박막의 두께와 박막의 조성에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 특히 PZT에서 Pb 나 SBT의 Bi 같은 휘발성분을 포함하고 있는 화합물의 증착에 있어서 분위기압이 높을수록 이러한 휘발성분의 손실을 막을 수 있다는 보고도 있다[11].

200 mTorr에서 형성된 결정구조는 산소압이 증가함에 따라 (115) 피크가 함께 증가하였으며, 500 mTorr에 이르러서는 c축 배향성 정도가 증가함과 함께 2θ

=32° 부근의 피크가 크게 증가했음을 알 수 있다. 이것은 분위기압이 증가할수록 SBT상 형성에 필요한 온도가 증가한다는 연구결과와 비교할 때 높은 분위기압에서의 증착은 휘발성분 손실을 억제하는 장점이 있는 반면 적절한 결정성장을 이루기 위한 기판온도의 상승을 유발하는 단점을 함께 갖는 것으로 보인다[12].

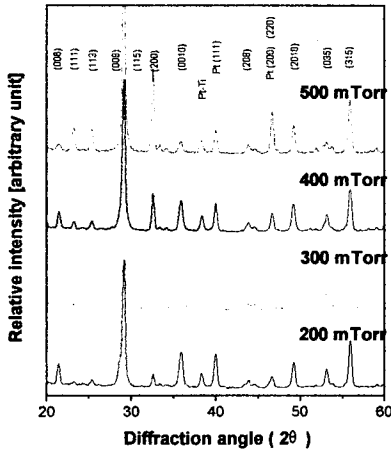


그림 3. 증착압력에 따른 SBT 박막의 XRD 패턴
Fig. 3. XRD patterns of SBT thin films for different deposition pressure.

3.2 SEM 분석

그림 4는 기판온도에 따른 미세구조의 변화를 나타내고 있다. 기판온도가 550 °C일 경우에는 전 절의 XRD 분석에서 나타났듯이 다른 온도와 비교하여 작은 결정립의 모습을 나타내고 있으며, 이 후 기판온도가 상승함에 따라 결정립이 성장하고 있음을 볼 수 있는데 기판온도가 700 °C에 이르렀을 때 조밀한 구조의 평균 ~300 nm의 크기를 가지는 결정립들을 볼 수 있다. 하지만 기판온도가 750 °C로 상승하게 되면 결정립들의 경계가 모호해지며 뭉쳐지는 경향을 보이고 있는데, 특히 그림 4(f)에 보인 단면 사진을 보면 결정립 성장형태의 불균일성과 함께 이상형태를 보이며 하부전극인 Pt와의 계면상태가 고르지 못하여 부정합이 심하게 발생함을 확인 할 수 있다. 이상의 결과를 분석하면 박막과 Pt와의 고르지 못한 계면상태는 적절한 페로브스카이트상의 형성을 저해할 뿐 아니라 박막의 강유전성에도 심대한 영향을 끼칠 것으로 판단된다.

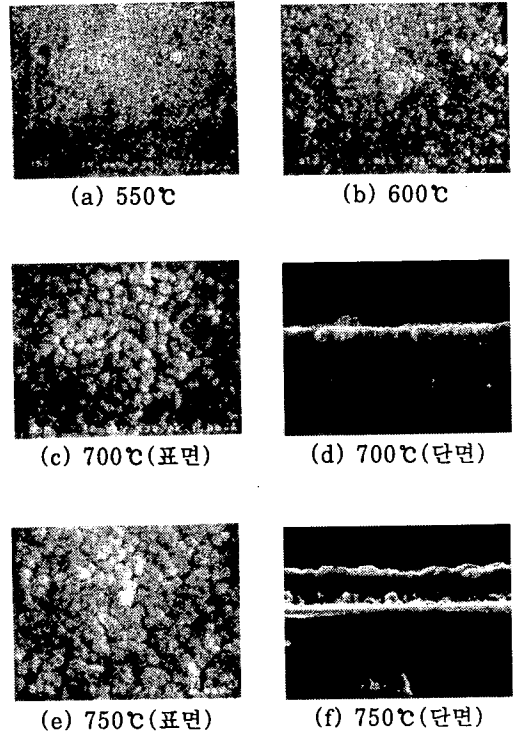


그림 4. 기판온도에 따른 SBT 박막의 SEM 사진
Fig. 4. SEM micrographs of SBT thin films for different substrate temperature.

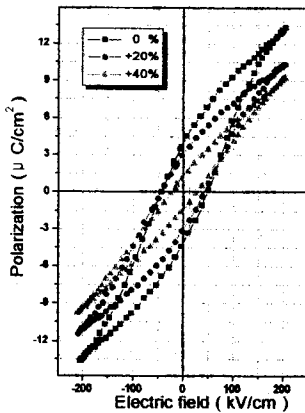
3.3 강유전 특성

그림 5는 조성변화에 따른 이력특성의 변화를 나타내고 있다. (a)는 Bi 몰비변화에 따른 결과인데 1/2/2 조성에서 최대잔류분극밀도를 보이며 Bi 몰비 증가에 따라 잔류분극밀도(Pr)의 감소와 함께 항전계(Ec)의 감소를 볼 수 있는데, 이는 Bi 몰비가 증가할수록 이력곡선의 squareness가 떨어지고 있음을 의미하는 것이다. 그림 5(b)는 Sr 몰비변화에 따른 이력특성의 변화를 나타내고 있는데, Sr 몰비를 변화시켜 SBT의 화학양론적 조성비인 1/2/2를 벗어난 조성에서는 이력곡선을 거의 관찰할 수 없었다. 즉, XRD결과의 구조적 분석에서와 마찬가지로 Bi 조성 변화 보다는 Sr의 몰비에 변화를 가했을 때 이력특성에 현저한 변화가 발생함을 볼 수 있었다.

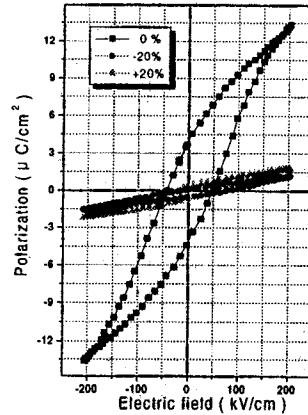
다른 연구결과에 의하면 잔류분극밀도를 결정하는 요소로서 두 가지를 들고 있는데, 하나는 결정립의 크

기이며 다른 하나는 결함밀도 이다[13]. 즉, 높은 잔류분극밀도를 발생시키기 위해서는 큰 결정립과 낮은 결함밀도가 필요하다는 것이다. 이러한 배경에서 가장 큰 결정립을 형성하는 Sr의 결핍된 조성에서 높은 잔류분극밀도를 보이며 우수한 이력특성이 발현된다고 하였으며, 이와 더불어 이렇게 Sr이 결핍된 조성에서는 Bi의 Sr 자리 대체에 의해 Bi 휘발이 억제됨으로써 적정한 조성비를 유지시킬 수 있다는 연구결과

도 있다[13]. 하지만 본 실험에서는 SBT의 화학양론적 조성비인 1/2/2 조성에서 가장 높은 잔류분극밀도와 낮은 항전계를 보이며 우수한 이력특성을 나타내었다. 이러한 결과는 PLD법에 의한 증착기구의 특이성으로 인한 박막의 결정 배향성과 texture의 차이에 기인한 것으로 유추되며, SBT의 적절한 조성을 유지하는데 있어서 가장 큰 문제인 Bi 휘발이 물리적인 증착법인 PLD법에서는 Sol-Gel 이나 MOD 등



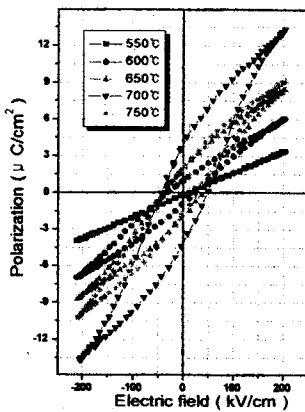
(a) (1/x/2)



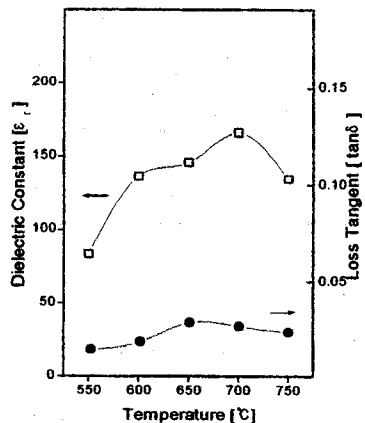
(b) (x/2/2)

그림 5. 타겟 조성변화에 따른 이력곡선

Fig. 5. Hysteresis loops of SBT thin films for different target composition.



(a) 이력곡선



(b) 유전특성

그림 6. 기판온도에 따른 SBT 박막의 이력곡선 및 유전특성

Fig. 6. Hysteresis loops and dielectric characteristics of SBT thin films for different substrate temperature

의 화학적인 증착 법과는 다른 기구를 보이고 있는 것으로 판단된다. 이것은 PLD법을 이용하여 SBT를 증착한 연구 중에서 Bi/Sr 비를 증가시키는 것은 박막특성을 저하시킨다는 결과와 일치하고 있다[14].

그림 6은 기판온도에 따른 이력특성과 유전특성의 변화를 나타내고 있다. (a)는 기판온도 변화에 따른 이력특성을 보이고 있는데, 기판온도가 550 ℃일 경우 이력특성이 거의 나타나지 않았으나, 점차 온도가 증가할수록 이력곡선의 squareness가 좋아지고 있음을 확인 할 수 있는데, 이러한 경향은 기판온도가 증가함에 따라 결정화가 진행된다는 XRD 분석과도 상응하고 있다. 또한 기판온도가 750 ℃ 일 경우 이력특성이 저하되는데 이는 결정구조상의 이상의 형성과 함께 박막과 전극의 계면상태가 고르지 못한 사실이 크게 작용한 것으로 판단된다. 기판온도의 변화에 따른 상온에서의 유전특성을 측정한 결과 이력곡선과 유사한 경향성을 보이며 기판온도 상승에 따라 유전상수도 함께 증가하는 경향을 보였다. 이는 결정구조의 형성에 큰 영향을 끼치는 기판온도의 상승은 SEM 사진 분석에서와 같이 박막의 결정화과정을 촉진시켜 그레인들의 크기를 증가시키는 역할을 하는 것으로 보이며, 이렇게 성장한 그레인들에 의해 유전상수가 증가하게 되어 결국 잔류분극밀도의 증가를 유발한 것으로 판단된다.

3.4 누설전류특성

조성변화와 PLD 증착조건에 따른 구조적 특성과 전기적 특성의 분석을 통해 가장 우수한 강유전성을 보였던 시편의 누설전류를 측정하였다. PZT 박막의 누설전류는 두께와 온도에 의존적인데 반해 SBT는 박막두께나 온도에 크게 영향을 받지 않는 장점을 지닌다. 그림 7에 나타난 대로 8 V 까지 $\sim 10^{-7}$ A/cm² 정도의 누설전류를 보였는데 이는 낮은 누설전류특성을 요구하는 FRAM 응용에도 적합하다고 평가된다.

3.5 피로특성

읽기/쓰기 동작의 반복에 따라 잔류분극량의 감소 현상인 피로현상은 박막과 전극과의 계면상태에 크게 의존한다. 즉 고르지 못한 박막과 전극의 계면 상태는 산소공공 형성을 용이하게 하여 반대 전계인가시 반전되어야 할 도메인들이 반전되지 못하여 피로현상을 유발하는 것이다. 1/2/2 조성을 가지며 적정 증착조건에서 증착된 시편의 피로특성을 측정한 결과 10^{11} cycle까지 초기 분극량의 손실을 거의 보이지 않

았다. 이러한 결과는 10^6 cycle 정도에서 피로특성의 열화를 보이는 PZT에 비해 월등히 우수한 특성을 보이고 있는데, 이는 SEM 사진 분석에서도 보였듯이 균일한 결정립의 성장아래 Pt 전극과의 양호한 계면상태에 의해 나타난 것으로 판단된다[2].

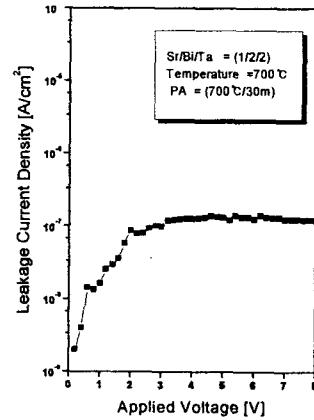


그림 7. 1/2/2 타겟 조성의 SBT 박막의 누설전류
Fig. 7. Leakage currents of SBT thin film grown with 1/2/2 target composition.

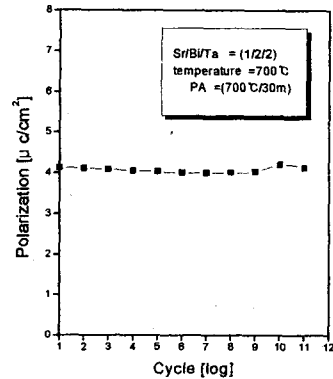


그림 8. 1/2/2 타겟 조성의 SBT 박막의 피로특성
Fig. 8. Fatigue property of SBT thin films grown with 1/2/2 target composition.

4. 결 론

본 연구에서는 불휘발성 메모리인 FRAM의 전하 저장 커패시터층 재료로서 기존의 Pb계열의 강유전체 박막재료의 피로특성을 개선할 목적으로 제안된 SBT의 화학양론적인 조성비와 PLD의 공정조건을 변화시킨 박막을 제작하여 구조적 및 전기적인 특성을 측정, 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

PLD법에 의한 FRAM 응용에 적합한 우수한 강유전성을 나타내는 최적의 조성비를 검토하기 위해 Sr과 Bi 몰비를 변화시킨 타겟을 이용하여 박막을 제작한 결과 SBT의 화학양론적 조성비인 Sr/Bi/Ta = 1/2/2 조성의 박막에서 4.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 최대 잔류분극과 50 kV/cm의 낮은 항전계를 갖는 강유전성을 나타내었으며, 그 때 유전상수는 ~ 166 이었고 유전손실은 ~ 0.027 을 나타내었다.

이 때 공정조건은 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 기판온도와 200 mTorr의 산소압에서 10분간 증착 한 후 동일온도에서 30분간 후 열처리를 하였으며 타겟과 기판과의 거리는 5 cm, 레이저 에너지 밀도는 2 J/cm 2 이었다.

이 박막은 두께 방향으로 단일 결정립 성장을 보이면서 약 300 nm 정도의 그레인 크기와 5000 Å 정도의 박막두께를 가지면서 분극배향성은 [ab] 방향을 포함하는 (115) 우선배향성을 보였는데, Bi 층상 구조를 가지는 SBT의 분극배향성은 Bi층에 의해 분극 성장을 방해받는 c축으로의 절대적인 배향성보다는 [ab] 방향을 포함하는 배향성을 가질 때 보다 우수한 강유전성을 획득한 것으로 판단된다.

누설전류밀도는 8 V 까지 10 $^{-7}$ A/cm 2 이하의 안정된 특성을 보였으며, 또한 피로특성 측정에서는 10 11 cycle 까지 초기의 분극량을 유지하는 우수한 피로 특성을 나타내었다.

이상의 결과에서 PLD법으로 제작한 SBT 박막은 차세대 메모리로서 주목을 받고 있는 FRAM의 전하 저장 커패시터층 적용이 가능할 것으로 보인다. 실제적인 FRAM응용을 위해서는 기존의 PZT계열보다 상대적으로 작은 잔류분극밀도의 향상과 최소한 600 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 결정화가 진행되는 높은 공정온도 문제에 대한 지속적인 연구가 필요할 것이라 판단된다.

참 고 문 헌

1. T. Mihara et al., "Characteristics of Bismuth layered SrBi $_2$ Ta $_2$ O $_9$ thin film capacitors comparison with Pb(Zr,Ti)O $_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, No. 9B, pp. 5233-5239, 1995.
2. S. B. Desu, "Minimization of fatigue in ferroelectric films", Phys. Stat. Sol., Vol. 151, pp. 476-480, 1995.
3. Y. Oishi et al., "Preparation and Basic properties of SrBi $_2$ Ta $_2$ O $_9$ thin films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 9B, pp. 5896-5899, 1997.
4. 박창엽, 이상렬, "레이저 어블레이션에 의한 강유전체 박막의 제작 및 응용", 전기학회지, Vol. 46, No. 4, pp. 28-33, 1997.
5. 이시형, "SrBi $_2$ Ta $_2$ O $_9$ 박막의 제조 및 강유전 특성", 연세대학교 대학원 논문, 16p, 1998.
6. S. Bhattacharyya, A. R. James and S. B. Krupanidhi, "Role of growth condition and Bi-content on the properties of SrBi $_2$ Ta $_2$ O $_9$ thin films", 'Solid State Communications, Vol. 108, No. 10, pp. 759-763, 1998.
7. Takehiro Noguchi, Takashi Hase and Yoichi Miyasaka, "Analysis of the dependence of ferroelectric properties of Strontium Bismuth Tantalate(SBT) thin films on the composition and process temperature", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, Part 1, No. 9B, pp. 4900-4904, 1996.
8. J. J. Lee et al., "Retention and imprint properties of ferroelectric thin films", Phys. Stat. Sol., Vol. 151, pp. 171-182, 1995.
9. K. Watanabe et al., "Development of a new annealing process to allow new top electrode materials for SrBi $_2$ Ta $_2$ O $_9$ capacitors", Integrated Ferroelectrics, Vol. 17, pp. 451-460, 1997.
10. N. Fujimura et al., "Preferred orientation, phase formation and electrical properties of pulsed laser deposited SrBi $_2$ Ta $_2$ O $_9$ thin films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 5185-5188, 1998.
11. M. Klee, R. Eusemann, R. Waser, and W. Brand, "Processing and electrical properties of Pb(Zr $_x$ Ti $_{1-x}$)O $_3$ (x=0.2-0.75) films : Comparison of metallo-organic decomposition and sol-gel processes", J. Appl. Phys., Vol. 72, No. 4, pp. 1566-1576, 1992.
12. H. M. Yang et al., "In situ growth of fatigue-free SrBi $_2$ Ta $_2$ O $_9$ films by pulsed laser ablation", J. Mater. Res., Vol. 12, No. 4, pp. 1145-1151, 1997.
13. D. T. Thomas et al., "Sr/Bi ratio effects for Sr $_x$ Bi $_y$ Ta $_z$ O $_9$ grown by pulsed laser

PLD법에 의해 제조된 SBT 박막의 구조 및 전기적 특성.....마석범, 오형록, 김성구, 장낙원, 박창엽

deposition", ISAF '96, pp. 495-498, 1996.

14. P. Yang, "Growth & ferroelectric properties of SBT thin films using PLD combined

with annealing process", Appl. Phys., vol. 30, pp. 527-532, 1997.