Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 14, No. 9, pp. 731~735, 2001.

논 문 14-9-7

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의한 SBT 박막의 강유전체 특성

Ferroelectric Properties of SBT Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering Method

조춘남*, 김진사*, 최운식**, 박용필***, 김충혁*, 이준웅****
(Choon-Nam Cho*, Jin-Sa Kim*, Woon-Shik Choi**, Young-Pil Park***, Chung-Hyeok Kim*, Joon-Ung Lee****)

Abstract

$Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$(SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO_2/SiO_2/Si) using RF magnetron sputtering method. In the XRD pattern, the SBT thin films had (105) orientation. As annealing temperature was increased from 600℃ to 850℃, the intensities of peak were increased. In the SEM images, Bi-layered perovskite phase was crystallized above 650℃ and rod-like grains grew above 750℃. The maximum remanent polarization and the coercive electric field at annealing temperature of 750℃ are 11.60 μC/cm^2 and 48kV/cm respectively. The dielectric constant and leakage current density at annealing temperature of 750℃ are 213 and 1.01×10^{-8} A/cm^2, respectively. The fatigue characteristics of SBT thin films did not change up to 10^{10} switching cycles.

Key Words : Rf magnetron sputter method, SBT, Thin films, Electric field, Coercive field, Dielectric constant

1. 서 론

최근 분극피로에 의한 특성 열화가 없는 새로운 강유전체 박막으로서 층상 페로브스카이트 구조의 SBT 박막을 FRAM 기억소자에 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.[1] 현재까지 FRAM 소자에 사용하기 위한 박막 재료로는 강유전성이 우수한 PZT가 가장 많이 연구되어 왔고, 전극재료로는 전기전도도가 높고, 화학적·열적 안정성이 우수하며 또한 PZT 박막에 대한 접착력이 우수한 Pt가 사용되고 있다. 그러나, Pt/PZT/Pt 구조의 강유전체 박막 커패시터는 기억소자에 적용시 분극 반전의 회수가 증가함에 따라 잔류분극 즉, 스위치 전하의 양이 감소하는 강유전성의 피로현상이 가장 큰 문제점으로 대두되고 있다.[2,3] 따라서, 최근 분극피로에 의한 열화 특성이 없는 새로운 강유전체 박막으로서 층상 페로브스카이트 구조의 $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) 박막을 FRAM 기억소자에 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) 박막을 제조하기 위한 제조공정으로 sol-gel, MOD(metalorganic deposition), MOCVD, Pulsed laser ablation등이 연구되고 있으나[4,5] 제조공정의 열처리 온도가 약 800℃ 정도로 박막 표면의 입자 충진 밀도와 morphology가 불균일하게되는 또 다른 문제점을 내

* : 광운대학교 전기공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1,
Fax : 02-942-0107
E-mail : choonnam@emlab2.kwangwoon.ac.kr)
** : 대불대학교 정보공학과
*** : 동신대학교 전기전자공학과
**** : 한국전기전자재료학회
2001년 5월 31일 접수, 2001년 6월 18일 1차심사완료
2001년 7월 20일 2차심사완료

포하고 있다.[6,7] 그러나, PZT 강유전체 박막에 비해 fatigue 특성이 10^9 cycle 이상, 누설전류가 10^{-8}A/㎠으로 극히 우수하게 보고되고 있으므로[8] 이 연구를 발전시켜 SBT 커패시터를 응용한다면, 메모리소자와 자동응답전화기용 녹음 메모리와 같은 정보통신기기로서의 응용뿐만 아니라, 아날로그 신호를 축적 및 병렬처리하는 신경회로망 소자의 구현에도 적용이 가능할 것이다. 본 연구에서는 비교적 안정성과 재현성이 우수한 RF magnetron sputtering 방법으로 제조한 후, 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 강유전특성과 전기적특성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 SBT 타겟 및 박막 제조

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 $SrCO_3$ (99.99%), Bi_2CO_3(99.9%), Ta_2O_5(99.99%) 등의 시료를 사용하였으며, 1000℃(2시간)에서 하소하여, 1100℃(1시간)에서 소결하였다. $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$(SBT) 박막을 증착하기 위하여 기판은 $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$을 사용하였으며 표 1과 같은 조건으로 400℃의 기판온도에서 증착하였다. 증착된 박막은 600~850℃에서 30분간 열처리하였으며, α-step으로 측정한 최종박막의 두께는 약 300nm였다.

상부전극은 SBT 박막의 강유전체 특성을 측정하기 위하여 직경이 0.1mm인 mask를 이용하여 SBT 박막 위에 Pt를 DC sputtering하여 증착한 후, 열처리한 온도와 같은 온도에서 다시 열처리하였다. 이렇게 제조된 박막의 강유전특성인 P-E(Polarization-electric field) 이력곡선 및 피로특성은 Radiant 사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다. 또한, 유전특성은 HP 4192A impedance analyzer로 측정하였으며, 박막의 누설전류 밀도(leakage current density)는 HP4155A semiconductor parameter analyzer를 이용하여 0.2V씩 전압을 증가시키면서 측정하였다.

표 1. SBT박막의 스퍼터링 조건.

Table 1. Sputtering condition of SBT thin films.

sputtering condition	values
target	SBT(2 inch)
substrate	p-type $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$
base pressure	5×10^{-6}[Torr]
working pressure	2×10^{-2}[Torr]
RF power	100[W]
annealing temperature	600~850℃
Ar : O_2	1 : 1
annealing time	30[min]

3. 결과 및 고찰

3.1 SBT 박막의 구조적 특성

그림 1은 400℃에서 증착한 후, 600℃~850℃에서 열처리한 SBT 박막의 x-ray 회절모양이다. 그림으로부터 열처리 온도가 증가할수록 (105) 피크는 증가하는 것을 볼 수 있으며, 750℃ 이후에는 거의 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, 열처리 온도가 650℃이상일 때 SBT 층상구조의 강유전상이 결정화됨을 관찰할 수 있으며, SBT박막의 결정화 및 결정성장은 750℃에서 가장 양호한 결정화를 보였다.

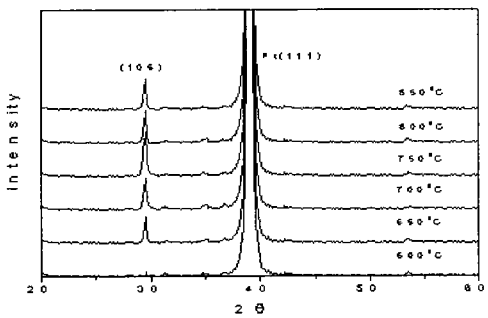

그림 1. 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 x-ray 회절모양.

Fig 1. X-ray patterns of SBT capacitor as functions of various annealing temperatures.

열처리 온도에 따른 SBT 박막의 미세구조 변화는 그림 2에 나타내었다. SEM 사진으로부터 600℃에서 열처리한 박막은 미세한 입자를 보이고 있다. 열처리온도의 증가에 따라 평균입자의 크기가 증가되었으며, 열처리온도가 750℃인 박막의 경우 입자들이 막대모양으로 성장하였고, 평균입자의 크기가 더욱 크게 증가되었다. 또한, 큰 막대모양의 입자들 사이에 작은 입자들이 함께 존재함을 볼 수 있다. 열처

리온도가 800℃와 850℃인 시편들의 경우, 그림에서 볼 수 있는 것처럼 750℃에서 열처리한 시편과 유사한 미세구조를 보이고 있으나, 열처리온도가 증가함에 따라 막대모양의 입자는 조금씩 성장하였다. 또한, 이들 막대모양의 입자들 사이에 함께 존재하고 있던 작은 입자들이 점차 사라지면서 평균입자크기와 기공율이 동시에 약간씩 증가하고 있음을 관찰할 수 있다.

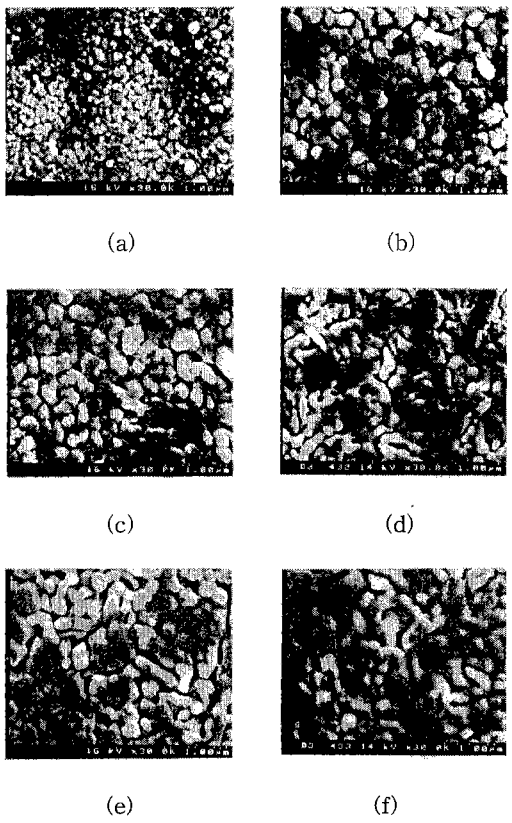

그림 2. 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 주사전자현미경 사진.

Fig. 2. SEM micrographs of SBT capacitor as functions of annealing temperatures at (a)600℃ (b)650℃ (c)700℃ (d)750℃ (e)800℃ and (f)850℃.

3.2 열처리온도에 따른 SBT 커패시터의 강유전체 특성

열처리온도에 따른 P-E 특성의 변화를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 600℃에서 열처리한 시편의 경우, 거의 선형적인 P-E 특성을 보이고 있으며, 650℃ 이상의 온도에서 열처리한 시편들은 모두 전형적인 강유전상의 이력곡선을 보이고 있다. 750℃에서 열처리한 시편의 P-E 이력곡선이 700℃에서 열처리한 시편보다 훨씬 발달된 모양을 보이고 있다. 또한, 750℃ 이상에서 열처리한 시편들의 P-E 곡선과 750℃에서 열처리한 시편은 거의 같은 모양을 보이고 있으며, 열처리온도가 증가함에 따라 잔류분극 값(remanent polarization)은 거의 일정하지만, 최대 분극 값(P_{max})이 약간씩 감소하면서 포화됨을 볼 수 있다.

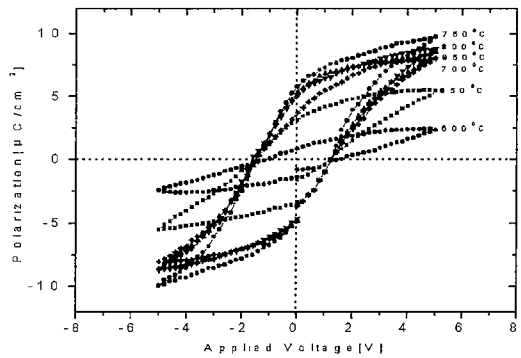

그림 3. 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 P-E 이력곡선.

Fig. 3. P-E hysteresis loops of SBT capacitor as funtions of various annealing temperatures.

열처리 온도가 750℃에서 850℃로 증가될 때, P-E 곡선이 더욱 포화된 모습을 보이는 것은 750℃에서 열처리한 시편의 미세구조에서 볼 수 있는 작은 입자가 사라지고, 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자들만 존재하기 때문이라고 생각된다. 또한, 750℃에서 열처리한 시편의 경우, 잔류분극($2P_r$)값과 항전계값(E_c)은 약 11.60[$\mu C/cm^2$]과 48[kV/cm]이었으며, 이것은 Atsuki등에 의해 보고된 값보다 약간 향상된 결과를 나타내었다.[9] 한편, 다양한 온도에서 열처리한 시편에 5V를 인가하였을 때의 비휘발성 분극(non-volatile polarization)의 변화를 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼, 10^{10}cycle까지 비휘발성 분극이 감소하지 않은 우수한 피로 특성을 보였다. 그러나, Pt/SBT/Pt 커패시터에 있어서는 오히려 $2P_r$값이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 반복된 분극 스위칭 cycle에 따른 누설전류의 증가에 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

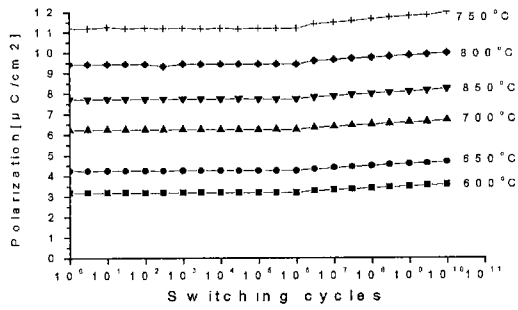

그림 4. 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 피로 특성.

Fig. 4. Fatigue characteristics of SBT capacitor as funtions of various annealing temperatures.

3.3 열처리온도에 따른 SBT 커패시터의 전기적 특성

열처리 온도에 따른 유전상수의 변화는 그림 5에 나타내었다. 열처리 온도에 따른 유전상수는 750℃에서 가장 큰 213을 나타내었다. 이것은 SBT 박막의 유전상수의 크기가 열처리한 시편의 미세구조에서 볼 수 있는 작은 입자들이 사라지고, 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자에 지배되기 때문으로 생각된다.[10]

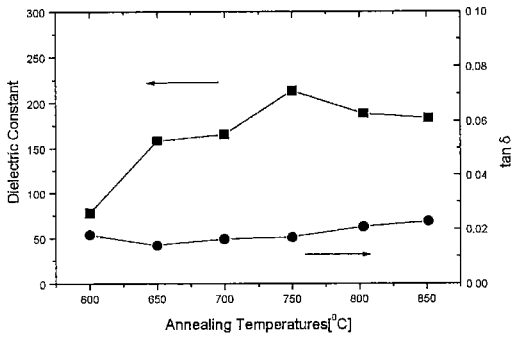

그림 5. 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 유전상수의 변화.

Fig. 5. Variations of dielectric constant with annealing temperatures in SBT capacitor.

SBT 커패시터의 열처리 온도에 따른 정전용량-인가전압(C-V)특성의 변화는 그림 6과 같다. 600℃에서 열처리된 SBT 커패시터는 인가전압에 따른 정전용량의 변화가 거의 없었으며, 700℃이상의 온도에서 열처리된 시편의 C-V 곡선은 모두 전형적인 강유전체에서 관찰되는 비선형적인 나비모양(nonlinear butterfly shape)을 보이고 있다. 또한, 그림 3에서와 같이 750℃에서 열처리한 시편의 정전용량이 가장 큰 값을 보이고 있다. 강유전체의 C-V 곡선에서 최대정전용량(C_{max})과 최소정전용량(C_{min})의 차이는 분역벽 이동(domain wall motion)이 강유전 분극 값(ferroelectric polarizaiton)에 기여하는 정도로써 그림에서 750℃에서 열처리된 시편이 가장 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다.

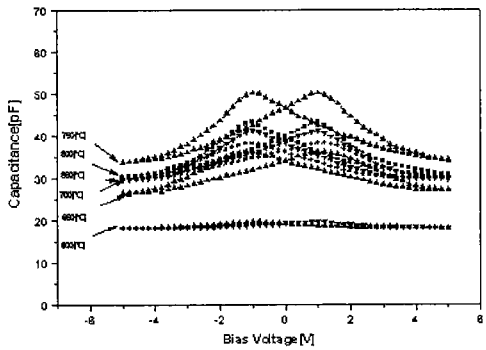

그림 6. 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 정전용량-전압특성.

Fig. 6. C-V characteristics of SBT capacitor as functions of annealing temperatures.

그림 7은 열처리온도에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 밀도(leakage current density)의 변화이다. 열처리 온도가 600℃에서 750℃으로 증가할 때, SBT 커패시터는 누설전류밀도가 10^{-8}에서 10^{-7}A/cm^2 사이의 값을 나타내었으며, 거의 유사한 I-V 특성을 보이고 있다. 또한, 열처리온도가 750℃이상 증가하면 인가전압이 낮은 영역에서 누설전류밀도가 감소하는 현상을 보였으며, 850℃에서 열처리한 시편은 다른 시편보다 낮은 전압에서 절연파괴가 발생하였다.

또한, 750℃에서 열처리한 SBT 박막의 경우, 가장 우수한 누설전류특성을 보였으며, 약 1.01×10^{-8} A/cm^2 이었다. 열처리온도가 증가함에 따라 유전상수와 전류밀도 값의 증가는 그림 2에서와 같이 입자의 성장에 기인된 것으로 판단되며, 750℃이상 열처리된 박막의 유전상수와 누설전류 특성이 감소되는 현상을 보이는 것은 열처리온도의 증가에 따라 평균 입자 크기는 약간씩 증가하지만, 이와 동시에 기공률이 증가하기 때문으로 판단된다.

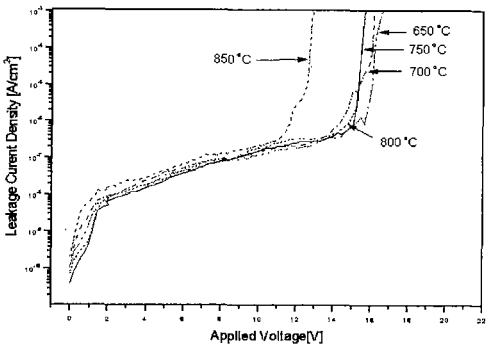

그림 7. 다양한 열처리 온도에서 SBT 커패시터의 누설전류 밀도.

Fig. 7. Leakage current densities of SBT capacitor as functions of various annealing temperatures.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제조된 SBT 커패시터의 열처리 온도에 따른 강유전 특성과 전기적 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1) X선 회절 분석 및 전자현미경 관찰로부터 SBT 박막은 650℃ 부근에서 결정화가 시작되어 750℃ 부근에서 완전한 결정화가 이루어졌으며, 구형의 작은 입자에서 막대모양으로 입자성장이 일어남을 관찰할 수 있었다.

2) 750℃에서 열처리된 SBT 박막의 경우, 가장 우수한 강유전 특성을 나타내었으며, 잔류분극(2Pr)값과 항전계(E_c)는 각각 약 11.60μC/cm^2 그리고 48V/cm 이었다. 또한, 10^{10} switching cycle 후에도 거의 열화되지 않은 우수한 특성을 나타내었다.

3) 열처리온도에 따른 SBT 박막의 전기적 특성은 750℃에서 열처리된 박막이 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 유전상수와 누설전류 밀도는 각각 213과 1.01×10^{-8} A/cm^{2}을 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 2000년도 광운대학교의 교내학술연구비에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] H. H. Jang et al., "Study on Low Temperature Formation of Ferroelectric $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ Thin Films by Sol-Gel Process and Rapid Thermal Annealing", J. KIEEME, Vol. 13, No. 4, pp.33-38, 2000.

[2] L.P.Cook et al., "Microstructural Changes during Processing of Laser Deposited $BaTiO_3$ and PZT Thin Films", MRS Symposium Proceeding, Vol. 202, pp.241-245, 1991.

[3] Dong-soo Paik et al., "Fabrication and Characteristics of PZT Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Processing and Rapid Thermal Annealing", J. KIEEME, Vol. 13, No. 4, pp.369-375, 1994.

[4] S. Y. Chen et al., "Aging behavior and recovery of polarization in $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ thin films", J. Appl. Phys, Vol. 87, No. 6, pp.3050-3055, 2000.

[5] Ichiro Koiwa et al,, "Effects of H_2 shintering and Pt Upper Electrode on Metallic Bi Content in $SrBi_2Ta_2O_9$ Thin films for Ferroelectric Memories Prepared by Sol-Gel Method ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 Pt. 1, No. 9B, pp.5192-5197, 1998.

[6] D.S.Shin et al,, "Effects of Morphological Changes of Pt/$SrBi_2Ta_2O_9$ Interface on the Electrical Properties of Ferroelectric Capacitor", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37. pp.5189-5192, 1998.

[7] C. H. Yang et al, "Temperature Dependence of the Electrical Properties of $SrBi_2Ta_2O_9$ Thin films Ddeposited by Radio-frequency Magnetron Sputtering", J. Electrochem. Soc, Vol. 145, No. 4, pp.1330-1334, 1998.

[8] S. Chen et al,, "Aging Behavior and Recovery of Polarization in $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ Thin Films", J. Appl. Phys, Vol. 87, No .6, pp.3050-3055, 2000.

[9] T. Atsuki et al,, "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method," Jap. J. Appl. Phys, Vol. 34, No. 9B, pp.5096-5099, 1995.

[10] M.A. Rodrinues et al, "Phase Formation and Characterization of the $SrBi_2Ta_2O_9$ Layered-Perovskite Ferroelectric, Intergrated Ferroelectrics, Vol. 14, pp. 201-210, 1997.