

RF Sputtering을 이용한 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 박막의 성장 및 전기적 특성

인승진 · 최훈상 · 이 관 · 최인훈

고려대학교 재료공학과

Growth and electrical properties of $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ thin films by RF sputtering

Seung Jin In, Hoon Sang Choi, Kwan Lee and In-Hoon Choi

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, 136-701

(2000년 11월 23일 받음, 2001년 3월 23일 최종수정본 받음)

초 록 RF magnetron sputtering 법으로 Ta_2O_5 세라믹 타겟과 $Sr_2Nb_2O_7$ 세라믹 타겟을 동시 sputtering하여 저유전율 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ (STNO) 박막을 p-type Si(100) 기판 위에 증착하여 NDRO 강유전체 메모리(Non-destructive read out ferroelectric random access memory)에 사용되는 Pt/STNO/Si (MFS) 구조의 응용 가능성을 확인하였다.

$Sr_2Nb_2O_7$ (SNO) 타겟과 Ta_2O_5 타겟의 출력의 비율 100W/100W, 70W/100W, 그리고 50W/100W로 조절하면서 x 값을 달리 하여 조성을 변화시켰다. 성장된 박막을 850°C, 900°C, 그리고 950°C에서 1시간 동안 산소 분위기에서 열처리하였다.

조성과 열처리 온도에 따른 구조적 특징을 XRD에 의해 관찰하였으며 표면특성은 FE-SEM에 의해 관찰하였고, C-V 측정과 I-V 측정으로 박막의 전기적 특성을 조사하였다. SNO 타겟과 Ta_2O_5 타겟의 출력비에 따른 STNO 박막의 성장 결과 70W/100W의 출력비에서 성장된 STNO 박막에서 Ta의 양이 상대적으로 많은 $x=0.4$ 였으며 가장 우수한 C-V 특성 및 누설 전류 특성을 보였다. 이 조성에서 성장된 STNO 박막은 3-9V의 인가전압에서 메모리 윈도우 값이 0.5-8.3V였고 누설전류밀도는 -5V의 인가전압에서 $7.9 \times 10^{-8} A/cm^2$ 였다.

Abstract In this paper, the $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ (STNO) films among ferroelectric materials having a low dielectric constant for metal-ferroelectric-semiconductor field effect transistor(MFS-FET) were discussed. The STNO thin films were deposited on p-type Si(100) at room temperature by co-sputtering with $Sr_2Nb_2O_7$ (SNO) ceramic target and Ta_2O_5 ceramic target.

The composition of STNO thin films was varied by adjusting the power ratios of SNO target and Ta_2O_5 target. The STNO films were annealed at 850°C, 900°C and 950°C temperature in oxygen ambient for 1 hour. The value of x has significantly influenced the structure and electrical properties of the STNO films. In the case of $x=0.4$, the crystallinity of the STNO films annealed at 950°C was observed well and the memory windows of the Pt/STNO/Si structure were 0.5-8.3 V at applied voltage of 3-9 V and leakage current density was $7.9 \times 10^{-8} A/cm^2$ at applied voltage of -5 V.

Key words: FRAM, STNO, MFS-FET, low dielectric constant

1. 서 론

현재 관심을 끌고 있는 비휘발성 메모리 소자는 크게 DRO (destructive read out)-FRAM (ferroelectric random access memory)과 NDRO (non-destructive read out)-FRAM 두 가지로 나눌 수 있다. 이중 NDRO-FRAM은 저장된 정보를 판독할 때 분극의 방향이 바뀌지 않기 때문에 DRO-FRAM에서 나타나는 강유전체의 피로 현상 등을 고려할 필요가 없으므로 차세대 비휘발성 메모리로서 큰 관심을 끌고 있다.^{1,2)} 그러나 metal-ferroelectric-semiconductor (MFS)나 metal-ferroelectric-insulator-semiconductor (MFIS) 구조로 이루어지는 NDRO-FRAM의 경우 그 구조 특성상 게이트에 사용되는 강유전체의 유전율이 낮아야만 한다. 만일 유전율이 높은 강유전체를 사용할 경우 강유전체와 Si과의 계면에서 생기는 자연

산화막이나 반응 물질은 그 유전율이 낮기 때문에 동일한 인가 전압을 인가하여도 충분한 전압이 강유전체에 인가되지 않고 오히려 자연 산화막에 큰 전기장을 유도시켜 산화막의 절연과피에 의한 전하주입 (charge injection)과 같은 현상을 일으킬 수 있다. 따라서 저유전율을 가진 강유전체를 사용해야만 MFS나 MFIS 구조의 강유전체 게이트 트랜지스터를 제작할 경우 강유전체 자체에 큰 전기장이 인가되어 낮은 인가 전압에서도 강유전체의 분극을 포화시킬 수 있으며 낮은 동작 전압을 유도할 수 있다. 따라서 저유전율 강유전체 박막에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 그중에서 SNO 강유전체 박막은 1342°C 라는 높은 큐리 온도를 가지고 있다. 이 박막은 높은 큐리 온도 그리고 완전하지 못한 결정화로 인하여 강유전특성을 보이지 못하는 것으로 여러 문헌에서 보고되어지고 있다.^{3,4)} 따라서 본 연구에서는 이러한 박막의 강유전특성을 위해 Ta oxide를 첨

가하여 STNO 박막을 성장시킴으로써 저유전상수를 갖는 강유전체 박막을 성장시키고자 하였다.

본 실험에서 증착된 $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ (STNO) 박막의 유전상수는 상온에서 약 40으로 기본적으로 유전상수가 높은 다른 강유전체 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) 에 비해 상당히 낮은 값을 갖는다. 또한 현재 상용화되고 있는 PZT의 Pb나 SBT의 Bi와 같은 오염되거나 휘발성이 강한 원소를 포함하고 있지 않으며, 기판 또는 전극과의 계면에서 반응하여 불필요한 층을 생성하지 않는다는 장점이 있다.^{5,6)} 따라서 유전율이 낮은 STNO 박막에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다.^{7,8)} 본 실험에서는 Ta_2O_5 타겟과 SNO 타겟을 동시 스퍼터링법을 사용하여 만들어진 STNO 박막을 이용하여 MFS 구조를 제작하였으며 박막 증착 시 출력 비에 따른 조성변화를 통하여 박막 특성 및 열처리를 통한 구조적 변화, 그리고 그에 따른 전기적 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

STNO 박막은 SNO 세라믹 타겟과 Ta_2O_5 세라믹 타겟을 사용하여 동시 스퍼터링법에 의해 증착하였다. 각 타겟의 출력을 100/100, 70/100, 그리고 50/100 (W/W)로 변화시키면서 Ta과 Nb의 조성을 조절하였다. 아르곤과 산소의 비(Ar/O_2)는 15:15로 고정시켰다.

증착 후 STNO 박막의 결정화를 위해서 850°C, 900°C, 그리고 950°C에서 1시간 동안 산소 분위기 하에서 열처리를 하였다. 제작된 MFS 구조의 전기적 특성을 측정하기 위해 백금을 상부 전극으로 증착하였다. 증착은 순도가 99.99% 인 직경 2인치 타겟에 전압 400V 및 전류 0.1A로 40W의 직류 스퍼터링법으로 플라즈마 방전을 하여 증착시켰으며, 전극의 두께는 약 100~120nm였다. 증착된 STNO 박막의 결정성을 관찰하기 위하여 Cu-K α X-선 회절장치(X-ray diffractometer : XRD)를 이용하였다. X-선 회절 실험에 사용된 전력은 전압 30kV, 전류 60mA이었으며 회절각 $2\theta=20\sim 60^\circ$ 사이에서 측정하였다. Si 기판과 STNO 박막사이의 상호 확산을 알아보기 위해 AES (Auger Electron Spectroscopy) 측정을 하였다. 표면 결정립의 성장 거동을 살펴보기 위해서 전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy : FE-SEM)을 사용하였다. 그리고 제작된 박막의 정량 분석을 위하여 EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer)과 RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)를 이용하였다. 전기적 특성은 HP4284A C-meter를 사용하여 capacitance-voltage (C-V)를 측정하였다. 누설 전류 측정을 위해 HP 4140B pA meter/DC voltage source를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 x값의 변화에 따른 STNO 구조의 분석

Fig. 1은 산소와 아르곤을 혼합한 분위기에서 SNO 타겟과 Ta_2O_5 타겟에 걸리는 파워를 100W : 100W로 고정하

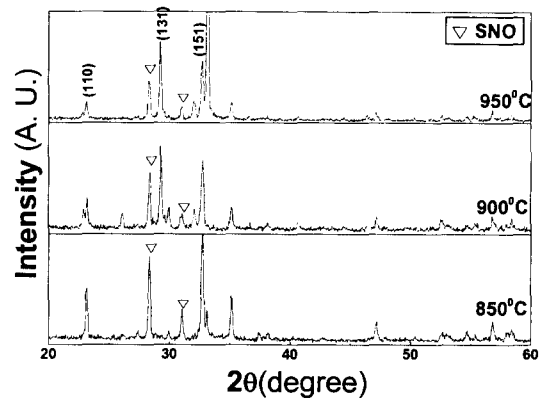


Fig. 1. XRD patterns of STNO films annealed at 850°C, 900°C and 950°C in oxygen ambient during 1 hour ; power ratio of 100W : 100W to SNO target and Ta_2O_5 target ($x=0.5$).

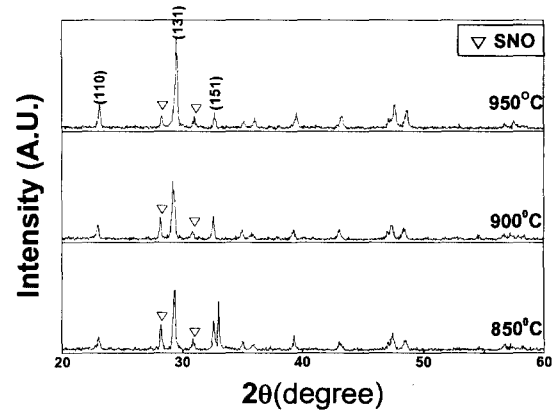


Fig. 2. XRD patterns of STNO films annealed at 850°C, 900°C and 950°C in oxygen ambient during 1 hour ; power ratio of 70W : 100W to SNO target and Ta_2O_5 target ($x=0.4$).

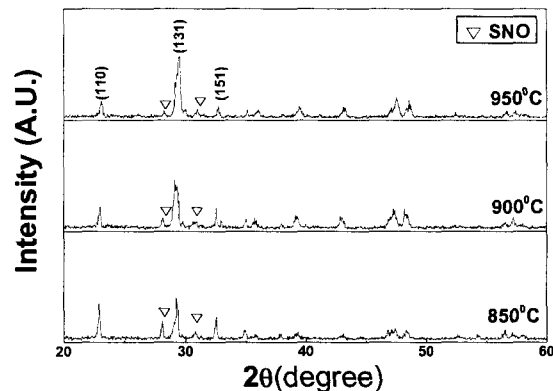


Fig. 3. XRD patterns of STNO films annealed at 850°C, 900°C and 950°C in oxygen ambient during 1 hour ; power ratio of 50W : 100W to SNO target and Ta_2O_5 target ($x=0.2$).

고 동시 스퍼터링법에 의해 1시간 30분 동안 증착한 STNO 박막을 산소 분위기에서 850, 900, 그리고 950°C 각각 열처리를 1시간씩 한 후 측정된 XRD 결과이다. 850°C에서 열처리한 시편의 경우 STNO의 피크가 없는 것으로 보아 결정화되지 않고 비정질 상태로 존재하는 것을 알 수 있다. 반면 SNO 박막의 피크가 발견되었다. 열처리 온도가 900°C일 경우에 STNO 피크가 관찰되는 것을 보아

결정화가 어느 정도 진행되었다는 것을 알 수 있었고 열처리 온도가 950°C 경우에는 900°C에 비해서 피크의 회절강도가 커지는 것으로 보아 결정화가 잘된 것으로 보였다. 따라서 100 : 100의 파워비에서 결정화된 STNO 박막의 경우 950°C에서 결정화가 잘 이루어짐을 확인하였으며 조성 분석결과 Ta과 Nb이 거의 1:1로 존재함을 확인하였다.

Fig. 2는 SNO에 걸리는 파워를 70W로 변화시키고, Ta_2O_5 에 걸리는 파워를 100W로 고정시키고 다른 조건들은 동일하게 한 뒤 얻은 박막의 XRD 결과이다. 이 박막의 Ta와 Nb의 조성비가 6 : 4였고 x의 값은 0.4였다. 열처리 온도가 850°C일 때 STNO와 SNO 피크가 작게 관찰되었다. 열처리 온도가 900°C일 때 두 물질의 피크의 변화는 거의 일어나지 않았지만 열처리 온도가 950°C일 때는 STNO 피크의 회절강도가 확연하게 커지는 것으로 보아 결정성이 아주 좋아졌음을 알 수 있었고 SNO 피크의 회절강도는 상대적으로 아주 작아졌음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 SNO에 걸리는 파워를 50W, Ta_2O_5 에 걸리는 파워를 100W로 변화시킨 뒤 다른 조건들은 동일하게 한 뒤 얻은 박막의 XRD 결과이다. 이 박막의 Ta와 Nb의 조성비가 8 : 2였고 x의 값은 0.2였다. 이 박막에는 Ta이 Nb에 비해서 과량으로 들어가 있다. 열처리 온도가 850°C, 900°C일 경우에 다른 조건의 박막들과 같이 STNO 피크가 발견이 되었지만 크기가 작았고 SNO 피크는 전보다 더 작게 발견되었는데 이것은 Nb의 양이 아주 적게 들어갔기 때문이라 생각이 된다. 열처리 온도가 950°C일 때는 STNO의 피크의 회절강도가 커졌고 SNO의 피크는 아주 미세하게 관찰이 되었다.

열처리 온도에 따른 XRD 피크의 분석으로 결정성을 관찰해 본 결과 열처리 온도가 850°C일 때는 STNO 피크가 거의 관찰되지 않았고 SNO가 관찰되었다. 그리고 950°C의 열처리 온도에서 STNO 박막의 결정화가 잘 이루어짐을 관찰하였으며 따라서 STNO 박막의 완전한 결정화를 위해서는 950°C 이상의 열처리 온도가 필요함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 같은 열처리 온도(950°C)에서 조성 변화에 따른 박막의 결정성을 비교하기 위한 XRD 결과이다. x 값이 0.5일 경우는 SNO 피크의 회절강도가 다른 조건의 박막들보다 큰 것으로 보아 SNO 상이 많이 존재하는 것으로 보이고 x 값이 0.4일 경우는 SNO 피크의 회절강도가 상대적으로 아주 작고 STNO 피크의 회절강도는 아주 큰 것으로 보아 STNO 결정화가 잘 일어난 것을 알 수 있다. x 값이 0.8일 경우는 STNO 피크가 다른 조건들에 비해서 작았다. 따라서 x 값이 0.4일 때 STNO 박막의 결정성이 가장 우수하였으며 양질의 STNO 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다.

3.2 STNO 박막의 표면 분석

Fig. 5는 두 타겟에 걸리는 파워 비에 따른 STNO 박막의 단면을 전자주사 현미경으로 관찰한 결과이다. 파워비가 100W/100W (x=0.5)인 박막은 결정립 사이에 다른 상들이 많이 관찰이 되었는데 이는 XRD 결과를 통해 알수 있듯이 SNO 결정이라고 생각이 된다. 파워비가 70W/100W

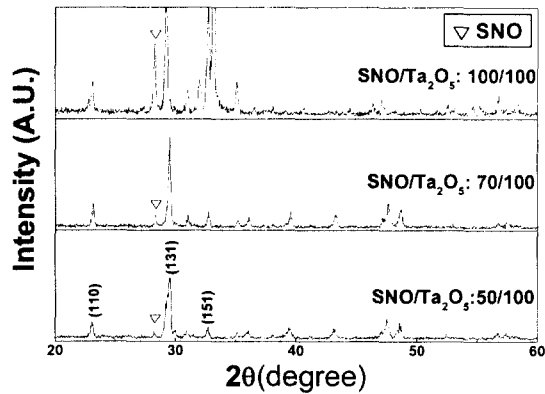


Fig. 4. XRD patterns of STNO films deposited with different power ratios of SNO target and Ta_2O_5 target; annealed at 950°C in oxygen ambient during 1 hour.

(x=0.4)인 박막은 파워비가 100W/100W (x=0.5)일 때보다 결정립이 컸고 결정립 사이에 SNO라고 생각되는 다른 상이 훨씬 적게 나타났다. 파워비가 50W/100W (x=0.2)인 박막은 작은 Nb 양에 의해 STNO 박막은 큰 결정립을 갖지 못하고 작은 결정립으로 존재하는 것으로 관찰되었다. 따라서 Ta의 적절한 양의 첨가는 큰 결정립을 갖는 STNO 박막을 얻는데 도움을 주지만 큰 양의 Ta 양은 Nb을 치환함으로써 STNO 박막의 성장을 방해함을 알 수 있었다.

3.3 Pt/STNO/Si 구조의 전기적 특성 분석

Fig. 6은 STNO 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 Pt/STNO/Si (MFS) 구조의 고주파(1MHz) C-V 특성을 측정한 결과이다. 시편들은 두 타겟에 걸리는 파워를 다르게 하여 성장시켰고, 950°C에서 1시간 동안 산소 분위기에서 열처리를 하였다. SNO 타겟과 Ta_2O_5 타겟에 걸리는 파워 비가 70W/100W (x=0.4)일 때 메모리 윈도우가 다른 조건에 비해서 상당히 큰 것으로 나타났다. 이것은 XRD 및 SEM 분석 결과에서 보았듯이 우수한 STNO 박막의 결정성과 큰 결정립을 갖는 표면 특성으로 인하여 전기적 특성이 향상되었음을 보여준다. 인가된 전압이 5V와 7V에서 메모리 윈도우는 각각 1.45V와 3.34V로 이 조성을 통하여 얻어진 메모리 윈도우 값은 타 문헌에서 보고되어지고 있는 메모리 윈도우 값보다 훨씬 우수한 값이며 현재 많이 사용되어지고 있는 SBT 박막보다 큰 값을 나타내었다.⁸⁾ 이것은 유전율이 낮은 STNO 박막을 사용함으로써 강유전체에 더 높은 유효전압이 인가됨으로써 나타난 결과라고 생각된다.

Fig. 7은 두 타겟에 걸리는 파워비를 다르게 성장시킨 박막의 누설전류 특성을 측정한 결과이다. 성장된 박막은 950°C에서 1시간 동안 산소 분위기에서 열처리를 하였다. SNO 타겟과 Ta_2O_5 타겟에 걸리는 파워 비가 100W/100W (x=0.5)일 때 인가전압 -6.8V에서 항복파괴가 일어났고 결정화가 잘 이루어졌던 STNO (x=0.4) 박막의 경우 누설전류가 인가전압 -5V에서 $7.9 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 우수한 누설전류 특성을 나타냈다.

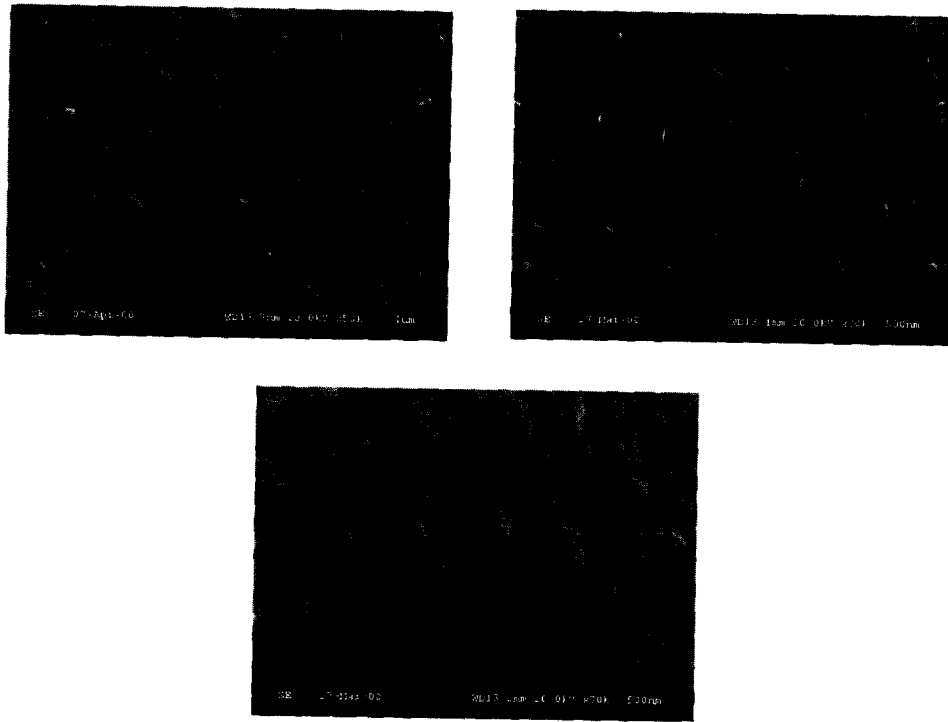


Fig. 5. SEM photographs after annealing at 950°C in oxygen ambient during 1 hour of STNO films deposited with different power ratios of SNO/Ta₂O₅ target ; (a) 100W/100W(x=0.5), (b) 70W/100W(x=0.4) and (c) 50W/100W(x=0.2)

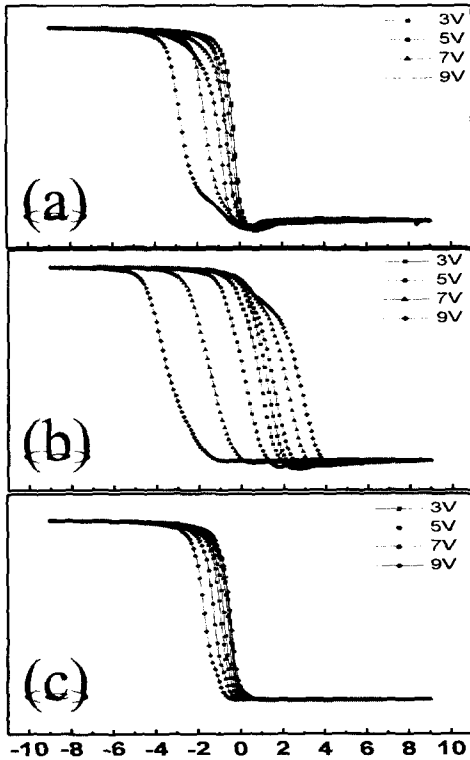


Fig. 6. C-V characteristics of Pt/STNO/Si structure annealed at 950°C in oxygen ambient with different power ratios of SNO/Ta₂O₅ target ; (a) 100W/100W(x=0.5), (b) 70W/100W(x=0.4) and (c) 50W/100W(x=0.2)

3.4 AES depth profile of STNO/Si structure

Fig. 8은 박막시편의 깊이에 따른 조성의 변화를 알기 위

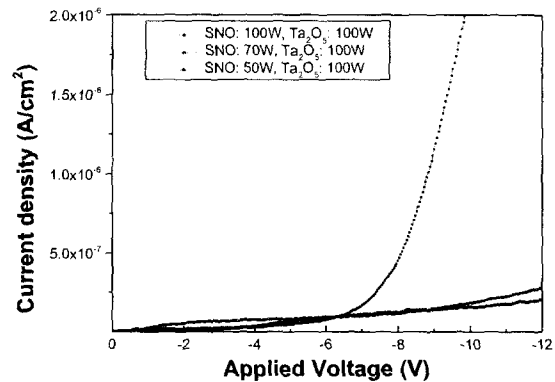


Fig. 7. I-V curves of Pt/STNO/Si structure annealed at 950°C in oxygen ambient with different power ratios of SNO/Ta₂O₅ target ; (a) 100W/100W(x=0.5), (b) 70W/100W(x=0.4) and (c) 50W/100W(x=0.2)

해서 STNO (200 nm)/Si 구조를 950°C에서 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리한 후의 AES 측정 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 Si 위에 소량의 SiO₂ 발견이 되었지만 계면에서 다른 원소들이 상호확산이 일어나지 않은 것을 알 수가 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 SNO 타겟과 Ta₂O₅ 타겟을 동시 스퍼터링하여 STNO 박막을 증착하였고, 두 타겟에 걸리는 파워를 조절하여 Ta과 Nb의 조성변화에 따른 결정성 및 전기적 특성을 알아보았다.

Ta과 Nb의 조성비가 6 : 4 (x=0.4) 일 때 STNO의 결

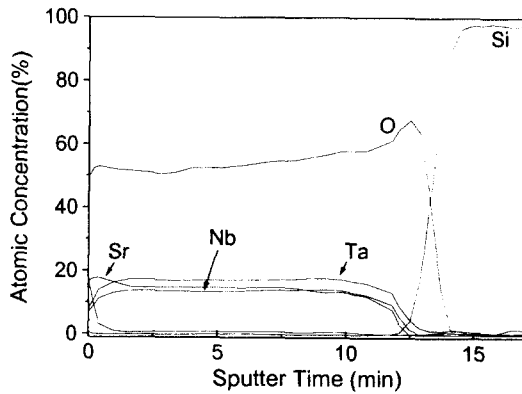


Fig. 8. AES depth profile of STNO(200 nm)/Si thin film($x=0.4$) annealed at 950°C in oxygen ambient.

정확도가 잘 이루어졌으며 큰 결정립을 갖는 표면 형상을 관찰할 수 있었으며 이 조성을 갖는 STNO 박막에서 가장 우수한 전기적 특성이 관찰되었다. C-V 측정결과 x 값이 0.4 일 때, 인가 전압 5V와 7V에서 메모리 윈도우 값은 각각 1.45V와 3.34V라는 가장 큰 메모리 윈도우 값을 가졌으며 인가전압 -5V에서 $7.9 \times 10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$ 의 우수한 누설전류특성도 나타났다. 이는 적절한 Ta 양의 첨가를 통하여 우수한 결정성 및 전기적 특성을 갖는 STNO 박막을 성장시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 과학기술부에서 시행하는 시스템 집적반도체 기반기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다 (No. 98-B6-C0-00-02-00).

참고문헌

1. B. M. Melnick, J. Gregory and C. A. Paz-de Araujo, *Integ. Ferroelect.*, **11**, (1995) 145.
2. T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu, *Integ. Ferroelect.*, **11**, (1995) 161.
3. N. A. Zakharov, V. A. Klyuev, Yu. P. Toporov and V. P. Orlovskii, *Inorganic Materials*, **Vol. 31** (1995) 1100-1102.
4. Y. Fujimori, N. Izumi, T. Nakamura and A. Kamisawa, *IEICE Trans. electron.*, **Vol. E81** (1998) 572-576.
5. Y. Fujimori, N. Izumi, T. Nakamura, A. Kamisawa and Y. shigematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Vol. 36** (1997) 5935-5938.
6. K. Okuwada, Shin-ichi Nakamura, and H. Nozawa, *J. Mater. Res.*, **Vol. 14**, (1999).
7. Y. Fujimori, T. Nakamura and A. Kamisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Vol. 37** (1998) 5207-5210.
8. Y. Fujimori, T. Nakamura and A. Kamisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Vol. 38** (1999) 2285-2288.