[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 12, No. 5 (2002)

새로운 저온 열처리 공정으로 제조된 $SrBi_2Ta_2O_9$ 박막의 결정성 및 전기적 특성

이 관 · 최훈상† · 장유민 · 최인훈
고려대학교 재료공학과

The Crystallinity and Electrical Properties of $SrBi_2Ta_2O_9$ Thin Films Fabricated by New Low Temperature Annealing

Kwan Lee, Hoon Sang Choi†, Yu Min Jang and In-Hoon Choi
Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-701

(2002년 4월 9일 받음, 2002년 5월 7일 최종수정본 받음)

Abstract We studied growth and characterization of $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) thin films fabricated by low temperature process under vacuum and/or oxygen ambient. A metal organic decomposition (MOD) method based on a spin-on technique and annealing process using a rapid thermal annealing (RTA) method was used to prepare the SBT films. The crystallinity of a ferroelectric phase of SBT thin films is related to the oxygen partial pressure during RTA process. Under an oxygen partial pressure higher than 30 Torr, the crystallization temperature inducing the ferroelectric SBT phase can be lowered to 650℃. Those films annealed at 650℃ in vacuum and oxygen ambient showed good ferroelectric properties, that is, the memory window of 0.5~0.9 V at applied voltage of 3~7 V and the leakage current density of 1.80×10^{-8} A/cm^2 at an applied voltage of 5 V. In comparison with the SBT thin films prepared at 800℃ in O_2 ambient by furnace annealing process, the SBT thin films prepared at 650℃ in vacuum and oxygen ambient using the RTA process showed a good crystallization and electrical properties which would be able to apply to the virtul device fabrication precess.

Key words : SBT, MOD, low temperature process, NDRO-FRAM, RTA

1. 서 론

최근 강유전체 물질을 비휘발성 기억소자에 응용하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다.[1] 특히 강유전체를 metal/ferroelectric/semiconductor (MFS)-FET 소자에 응용하므로서 non-destructive read out (NDRO)-FRAM 소자를 개발하기 위한 연구가 활발하다. NDRO-FRAM의 경우 캐패시터가 불필요하므로 소자면적을 획기적으로 줄일수 있어 고집적화에 매우 유리하다. 지금까지 이러한 소자를 구현하기 위해 많이 연구된 강유전체 물질로는 Pb(Zr, Ti)O_3 (PZT), $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) 등을 들수 있다. 이 중에서 특히 SBT는 PZT 의 치명적인 단점인 피로특성(fatigue property)이 우수해서 최근 주목받고 있다. 그러나 SBT 는 박막의 공정온도가 800℃ 이상으로 높아 기존의 반도체라인 생산공정에 적용하기가 어렵다. 이러한 문제 때문에 SBT 박막의 공정온도를 낮추는 것이 필수적인 과제이다.

일반적으로 SBT 박막의 제조방법으로는 액상법인 sol-gel 법[2] 및 MOD(metal organic decomposition) 법[3], MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)[4], sputtering, laser ablation[5,6] 등이 이용되고 있다. 이러한 일반적인 방법으로는 저온화 공정을 통해 강유전성을 지닌 SBT 박막을 제조하기가 어려우므로 여러가지 변화된 공정을 통해 SBT 박막제조의 저온화 공정이 발표되고 있다.[7~9]

본 연구에서는 SBT 박막의 공정온도를 낮추기 위해서, Symetrix 사의 $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ 용액을 사용한 MOD 법과, 진공 및 다양한 산소분압 조건에서 급속 열처리공정(rapid thermal annealing : RTA) 을 이용하여 박막을 제작하고 각종 열처리 조건에 따른 박막특성 및 구조적 변화, 그리고 이 박막의 MFS 구조에의 응용 가능성을 확인하기 위한 전기적 특성에 관하여 연구하였다.

2. 실 험 방 법

SBT 박막은 유기 금속 분해법(metal organic decomposition : MOD) 을 이용하여 회전 증착(spin coating) 하였다. MOD 용액은 미국의 Symetrix 사의 $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ 용액을 이용하였다. 용액의 증착은 회전 증착기(spin coater) 로 분당 회전수 2500 rpm에서 30초 동안 회전시켜 증착을 하였으며 용매(butylacetate)와 유기물의 제거를 위하여 250℃와 400℃에서 5분간 furnace 열처리를 하였

† E-mail: choihoonsang@hanmail.net

다. 원하는 박막의 두께를 얻기 위하여 위의 증착 및 열처리과정을 여러번 반복하였으며, 각 층의 증착 횟수에 따른 두께 증가는 1회당 약 65 nm이었다.

원하는 두께의 증착된 박막을 산소 압력 조건에서 급속 열처리공정을 통해 두 가지 방법으로 열처리를 하였다.

첫번째 방법은 일반적인 산소 압력 조건의 열처리공정으로, RTA 장비를 사용하여 열처리 공정온도는 650℃로 일정하게 유지하였으며 산소분압조건은 30 Torr, 130 Torr와 230 Torr으로 나누어 3분 동안 진행되었다.

두번째 방법은 위와 동일한 산소분압조건에서의 열처리 공정 전에 진공상태에서 30초 동안의 열처리를 가하여, 그 후에 각종 산소 압력 조건에서 3분 동안 열처리하였다.

RTA 공정을 마친 SBT 박막 시편을 결정성 향상을 위해 산소분위기 650℃ 에서 1시간 동안 furnace를 이용하여 후열처리가 이루어졌다.

박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위하여 Rigaku Model No. D/Max-2A X-ray diffractometer(XRD)를 이용하여 측정하였으며, 표면관찰을 위해 HITACHI사의 S-4100 field emission scanning electron microscope (FE-SEM)을 이용하였다. 박막의 조성분포를 분석하기 위하여 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) 및 Electron Micro Probe Aanalyzer(EPMA) 분석을 시행하였다. 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 상부전극으로 백금을 직류스퍼터링법으로 증착시켰으며, HP4284A C-V meter 를 사용하여 전기용량-전압 특성(capacitance-voltage : C-V)을 측정하였다. 누설전류(current-voltage : I-V) 특성은 HP4156A Precision Semiconductor Parameter Analyzer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산소 압력에 따른 SBT 박막의 특성

이 실험에서 사용한 $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ 용액의 결정화 온도를 알아보기 위해 일반적인 furnace 열처리를 통해 결정성을 분석한 결과를 Fig. 1에서 비교하였다. 그 결과 SBT 박막은 강유전성의 페롭스카이트 (perovskite) 구조를 얻기 위해서 800℃ 이상의 열처리가 필요함을 확인하였다.

Fig. 2는 서로 다른 산소 압력인 30 Torr, 130 Torr, 230 Torr 의 조건에서 급속열처리를 650℃에서 3분간 시행한 SBT 박막의 XRD 측정 결과이다. 대부분의 피크는 플루오라이트 (fluorite) 구조와 페롭스카이트 구조의 혼재된 상을 나타내지만 일반적인 저온 furnace 열처리를 통해 나타나지 않았던 페롭스카이트 (105) 면의 피크의 강도가 산소분압에 따라 변화함을 관찰할 수 있었다. 산소 압력의 차이에 따른 XRD 측정 결과, 130 Torr 산소 압력의 열처리조건에서 비교적 강한 (105) 면 피크를 관찰 할 수 있었다. 이러한 관찰 결과에서 저온의 급속 열처리를 통한 SBT 박막의 성장을 위한 산소 압력의 최적 조건이 존재함을 예측할 수 있었으며 이러한 산소 분압의 차이에 따른 SBT 박막의 저온 성장 및 전기적 특성을 확인하였다.

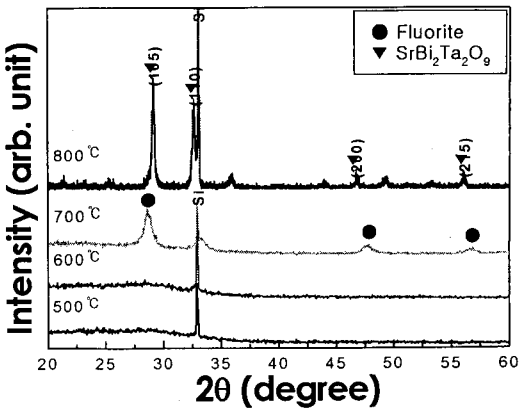


Fig. 1. XRD patterns of SBT/Si structures annealed at various temperatures for 1 h in oxygen ambient.

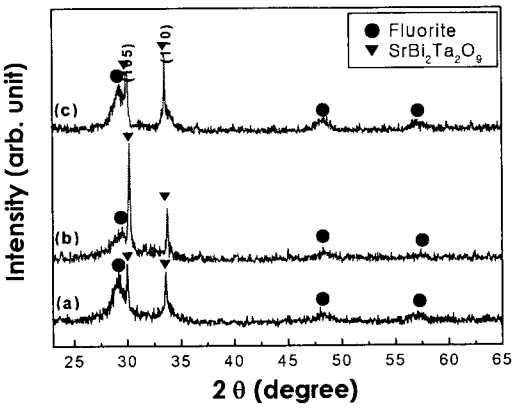


Fig. 2. XRD patterns of SBT/Si structures annealed at an oxygen partial pressure of (a) 30 Torr, (b) 130 Torr, and (c) 230 Torr by RTA.

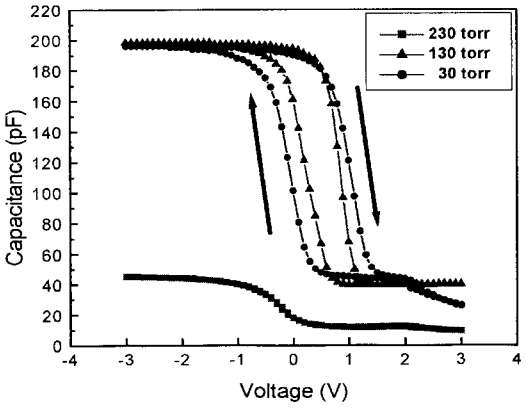


Fig. 3. C-V characteristics of Pt/SBT/Si structures annealed at 650℃ for 3 min at different oxygen partial pressures.

3-2. Pt/SBT/Si 구조의 전기적 특성

Pt/SBT/Si (MFS) 구조의 SBT 박막의 서로 다른 산소분압에서의 열처리에 따른 전기적 특성을 조사하였다.

Fig. 3은 각각의 산소 압력 조건에서 650℃ 에서 3분 동안 급속 열처리한 SBT 박막의 C-V 측정 결과이다. 230 Torr에서는 상유전성과 같은 특징이 나타나는 반면, 30 Torr와 130 Torr에서는 강유전성을 나타내는 시계방향의 이력곡선과 메모리 윈도우를 관찰할 수 있었다. 이러한 결

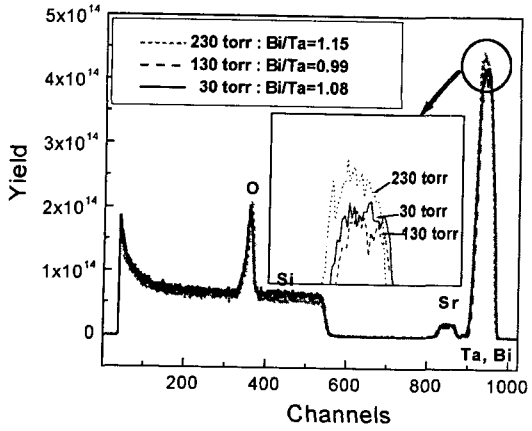


Fig. 4. RBS spectra for SBT thin films deposited on Si substrates at different oxygen partial pressures.

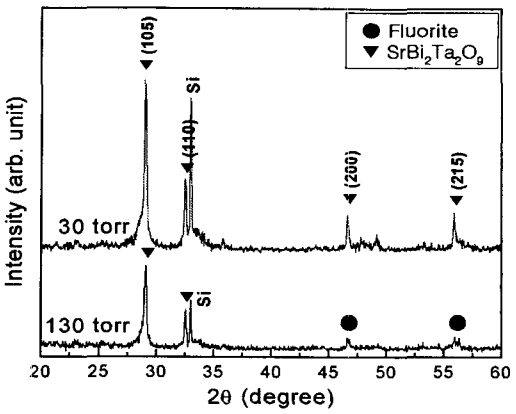


Fig. 5. XRD patterns of SBT/Si structures annealed at 650℃ in vacuum and reannealed at the different oxygen partial pressures by RTA, which followed by post annealing using furnace.

과는 앞서 Fig. 2의 XRD 결과에서 확인하였듯이 산소 분압에 따른 박막내의 결정성의 차이로 인한 결과로 생각되어진다.

3-3. 산소 압력의 효과 분석

산소 압력에 따른 결정성과 전기적 특성의 변화에 대한 원인을 SBT 박막의 조성분석을 비교하여 관찰하여 보았다.

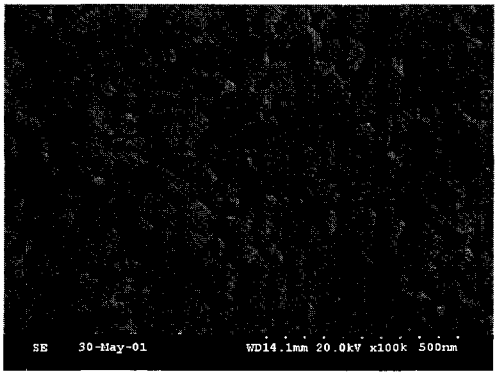
Fig. 4는 후방산란분광기 (RBS)를 통해 산소 압력에 따른 SBT 박막의 조성의 변화를 관찰한 결과이다. 각각의 산소 압력조건에서 나타나는 조성의 비는 30 Torr에서 Bi/Ta가 1.08, 130 Torr에서는 Bi/Ta가 0.99, 그리고 230 Torr에서는 Bi/Ta가 1.15의 조성비를 나타내었다. 위 결과로부터 산소 압력의 변화에 따라 비스무스의 휘발량이 차이를 보이며, 이것을 SBT 박막의 결정성 및 전기적 특성의 변화와 연관지을 수 있음을 알 수 있다. 즉 과량의 비스무스가 fluorite 구조에서 비스무스 층상 페롭스카이트 구조로의 상변화에 도움을 준다고 하는 기존의 보고[10]와는 달리 비스무스가 손실된 편이 보다 우수한 페롭스카이트 구조의 결정성을 보임을 볼 수 있다. 이것은 휘발성을 지닌 비스무스의 손실이 원자간의 이동을 보다 용이하게 하기 때문으로 생각된다.

결과적으로 최적의 산소 압력 조건에서의 저온 급속 열처리공정을 통해 결정성과 전기적 특성에 큰 영향을 미치는 비스무스의 휘발량을 조절하여 저온에서의 SBT 박막의 성장의 가능성을 확인할 수 있었다.

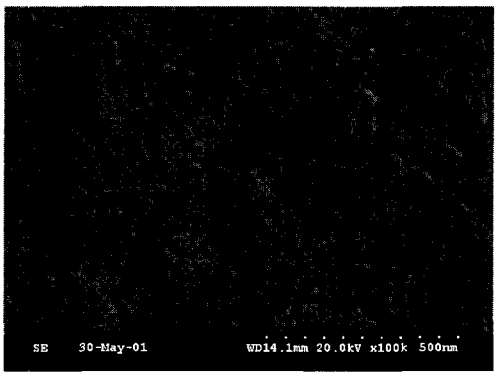
3-4. 진공열처리와 산소 압력에 따른 SBT 박막의 특성

저온 공정으로 인해 플루오라이트 상과 페롭스카이트 상이 혼재하는 문제를 해결하기 위한 새로운 방법으로 산소 압력아래에서의 저온 급속 열처리공정에 앞서 진공상태에서 열처리를 시행하는 공정을 도입 하였다.

Fig. 5는 진공상태에서 650℃의 급속열처리를 30초 동안 수행한 후, 30 Torr와 130 Torr의 산소 압력 조건에서 650℃의 급속열처리를 3분 동안 수행하고 다시 furnace를 이용하여 후열처리하여 제작된 SBT 박막의 XRD 분석 결과이다. 130 Torr의 경우 여전히 플루오라이트상과 공존하는 결과를 보인 반면, 30 Torr의 조건에서 열처리가 이루어진 SBT 박막의 경우, (105), (110), (200)과 (215)



(a)



(b)

Fig. 6. Surface morphologies of SBT thin films annealed at 650℃ in vacuum and reannealed at the different oxygen partial pressures of (a) 30 Torr and (b) 130 Torr by RTA, which followed by post annealing using furnace.

면의 피크를 나타내어 비스무스 층상 페롭스카이트 구조로 상전이 됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 진공 열처리와 30 Torr, 130 Torr의 서로 다른 산소 압력을 이용한 RTA 공정후 furnace 후열처리까지 수행한 박막의 표면을 분석한 결과이다. 130 Torr의 조건에서 열처리가 이루어진 Fig. 6(b)의 경우, 표면 중간에

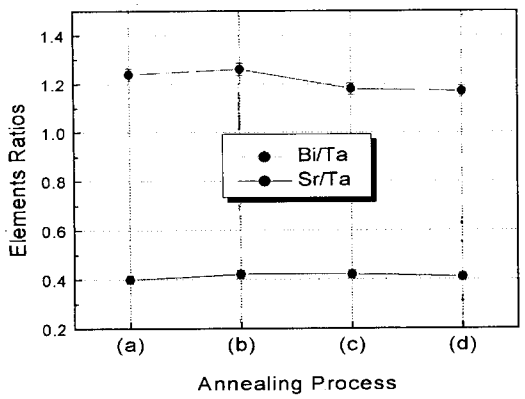


Fig. 7. Elements ratios of SBT thin films annealed by different annenaing precesses (a) RTA at an oxygen partial pressure of 30 Torr, (b) furnace annealing after (a) process, (c) RTA in vacuum followed by (a) process, (d) furnace annealing after (c) process.

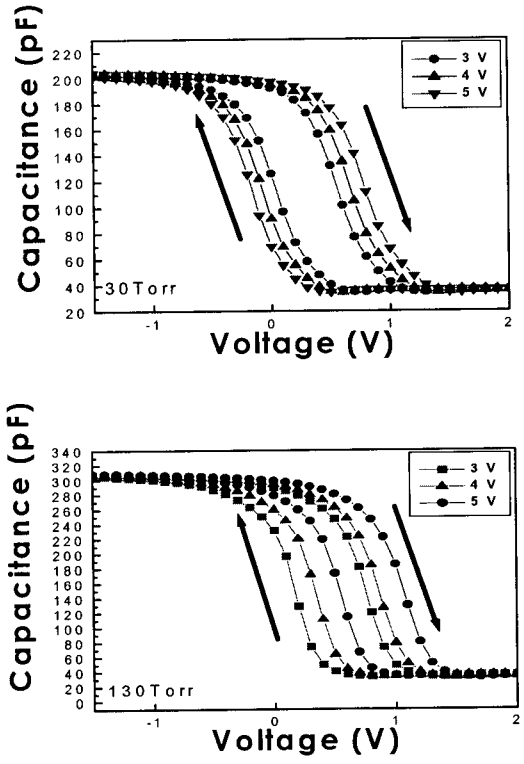


Fig. 8. C-V characteristics of SBT/Si structures annealed at 650℃ in vacuum and at the different oxygen partial pressures by RTA, followed by furnace annealing.

나타나는 부분적인 결정립들과 완벽하게 층상 페롭스카이트 구조로 전이하지 못한 흔적이 함께 공존하는 반면, 30 Torr의 조건에서 열처리가 이루어진 Fig. 6(a)의 경우, 완전한 비스므스 층상 페롭스카이트 구조의 표면을 나타내었다. 이러한 결과는 XRD 관측 결과와도 일치한다.

산소 압력만의 급속열처리방식과 진공과 산소 압력을 동시에 사용한 급속열처방식을 통해 제작한 SBT 박막의 조성분석의 비교를 Fig. 7에 나타내었다. 이 조성분석은 EPMA를 통해 이루어졌으며 측정상의 오차범위를 감안할 때 정확한 조성분석보다는 각각의 공정에 따른 비스므스의 휘발량의 경향만을 파악할 수 있었다. 즉, 진공이 없는 공정보다는 진공을 포함하는 공정에서 더 많은 비스므스의 휘발이 나타남을 보였다. 산소 압력만의 조건으로 급속열처리할 경우에 비스므스 층상 페롭스카이트 구조와 플루오라이트 구조가 공존하는 결과를 보인 반면, 진공과 산소 압력 조건의 급속열처리공정을 통해 얻은 SBT 박막의 경우 비스므스 층상 페롭스카이트 구조만으로 이루어진 다결정질을 나타내었다. 기존에 보고된 바에 의하면, 진공에서의 급속열처리공정은 박막의 표면과 내부의 조성에 대한 변화를 가져오지 않으며 단지 구조적인 변형에만 영향을 미친다.[11] 즉, 진공을 이용한 급속 열처리를 통해 부분적인 원자간의 이동을 유도할 수 있었다.

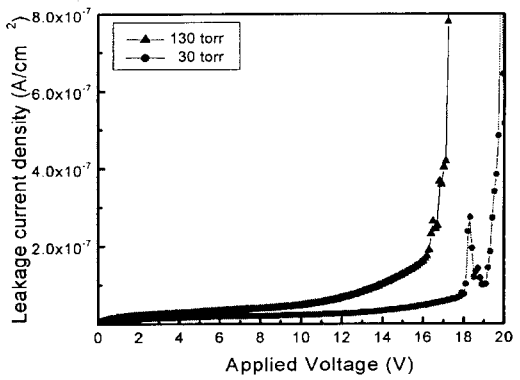


Fig. 9. I-V curves of Pt/SBT/Si structures annealed at 650℃ in vacuum and at the different oxygen partial pressures by RTA, followed by furnace annealing.

본 실험에서는 진공을 이용한 급속열처리공정을 통해 부분적인 원자간의 이동을 유도하였으며 최적의 산소 압력 조건을 통해 휘발성 물질인 비스므스의 휘발을 조절하여 650℃ 저온 공정을 통한 SBT 박막을 성장할 수 있었다. Fig. 8은 진공공정과 서로 다른 산소 압력 30 Torr와 130 Torr에서 급속열처리후 furnace를 이용하여 후열처리한 Pt/SBT/Si 구조의 C-V 측정결과를 나타낸것이다. C-V 측정결과에서 SBT 박막은 강유전성을 나타내는 시계방향의 이력곡선을 나타내었다. 비스므스 층상 페롭스카이트 구조를 나타내는 30 Torr 조건에서 제작된 SBT 박막의 경우 3 V, 4 V, 5 V의 인가전압에서 0.5 V, 0.7 V, 0.9 V의 메모리 윈도우 값을 나타내었다. 130 Torr에서 열처리된 SBT 박막의 경우 인가전압의 증가에 따라 오른쪽으로 shift 됨을 확인할 수 있었다. 이러한 shift는 XRD 측정 결과와 표면분석을 통해 확인된 바와 같이, 플루오라이트 구조의 잔존으로 인한 영향인 것으로 판단된다.

Fig. 9는 진공열처리와 서로 다른 산소 압력 조건에서 급속열처리 후 후열처리 공정으로 제작된 SBT 박막을 가지는 Pt/SBT/Si 구조의 누설전류 특성을 알아보기 위한 I-V 측정 결과이다. 30 Torr의 분압조건의 열처리일 때가 130 Torr보다 우수한 누설전류값을 나타내었으며, 그때 각각의 누설전류값은 인가전압 5 V에서 1.80×10^{-8} A/cm²와 3.06×10^{-8} A/cm²였다. 그리고 항복전압이 각각 19.8 V와 17.2 V였다.

4. 결 론

MOD 법에 의해 제조된 SBT 박막을 진공 및 다양한 산소 압력 조건에서 저온으로 급속열처리 및 후열처리를 시행한 후 그 특성을 분석하였다.

1) 산소 압력만의 조건에서 급속 열처리한 SBT 박막의 경우, 저온인 650℃ 에서 (105)와 (110) 면의 주피크를 나타내어 일반적인 furnace 열처리에서 나타나지 않았던 비스무스 층상 페롭스카이트상이 플루오라이트상과 공존함을 확인하였다.

2) 진공과 30 Torr 산소 압력 조건의 급속 열처리공정을 도입하여 강유전성을 나타내는 비스무스 층상 페롭스카이트 구조로만 이루어진 SBT 박막을 제조하였다. 즉 진공과 산소 압력을 통해 원자간의 이동과 휘발을 조절하여 저온 공정을 통한 SBT 박막의 제조가 가능하였다.

3) NDRO type의 Pt/SBT/Si 구조의 SBT 박막이 30 Torr의 산소 압력에서 급속 열처리하였을 때 3 V, 4 V, 5 V의 인가전압에서 0.5 V, 0.7 V, 0.9 V의 메모리 윈도우 값을 얻었다. 이때의 누설전류의 값은 인가전압 5 V에서 1.80×10^{-8} A/cm^{2}였다.

이상의 결과에서 진공과 최적의 산소 압력 조건에서 급속 열처리한 SBT 박막이 Pt/SBT/Si 구조에의 적용을 통해 일반적인 800℃ furnace 열처리를 통해 제조된 SBT 박막과 동일한 결정성 및 우수한 전기적 특성을 나타냄을 확인하였다. 따라서 본 실험에서 사용한 열처리 공정을 통해 SBT 박막의 저온 성장 및 650℃의 저온 공정을 실제적인 디바이스의 구현에 적용할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. J.F. Scott and C.A. Paz de Araujo, Science **246**, 1400 (1989).
2. Yasuyuki Ito, Maho Ushikubo, Seiichi Yokoyama and Hironori Matsunaga, Integrated Ferroelectrics **14**, 123 (1997)
3. B.A. Tuttle and R.W. Schwartz, MRS Bulletin Electriceramic Thin Films Part I, **49** (1996).
4. Tingkai Li, Yongfei Zhu and Seshu B, Desu, Appl. Phys. Lett. **68**, 616 (1996).
5. Hitoshi Tabata, Hidekazu Tanaka, and Tomoji Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5146 (1995).
6. R. Dat and J.K. Lee, Appl. Phys. Lett. **67**, 572 (1995).
7. M. Mitsuya, N. Nukaga, T. Watanabe, H. Funakubo, and K. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Letters **40**, N. 7B, L758 (2001).
8. S. Chattopadhyay, A. Kvit, D. Kumar, A.K. Sharma, J. Sankar, J. Narayan, V.S. Knight, T.S. Coleman, and C. B. Lee, Appl. Phys. Lett. **78**, 3514 (2001).
9. S. Bhattacharyya, A.R. James, and S.B. Krupanidhi, Solid State Communications **108**, N.10, 759 (1998).
10. A.D. Li, D. Wu, H.Q. Ling, T. Yu, M. Wang, X.B. Yin, Z. G. Liu, N.B. Ming, Thin Solid Films **375**, N.1-2, 215 (2000)
11. E. Atanassova, A. Paskaleva, Applied Surface Science **103**, 359 (1996).