

Self-seed layer를 이용하여 증착한 SBT박막의 특성

김형섭 · 황동현 · 윤지언 · 손영국*

부산대학교 재료공학부, 부산 609-735

(2007년 5월 8일 받음)

Pt/SBT/Seed/Pt/Ti/SiO₂/Si의 구조로 SBT(SrBi₂Ta₂O₉)박막을 Self-seed layer를 사용하여 R.F. Magnetron sputter를 이용하여 증착을 하였다. Self-seed layer는 기판온도 RT(room temperature)와 600℃에서 두께 30 nm으로 증착하였다. Self-seed layer의 결정화 온도를 알아보기 위해 열처리온도를 변화시켰고 이를 XRD를 통하여 결정화 유무를 확인하였다. Self-seed layer 위에 증착한 SBT를 XRD와 전기적 측정을 통해 특성을 관찰하였다.

주제어 : SrBi₂Ta₂O₉(SBT), Self-seed layer, R.F. Magnetron Sputter

I. 서론

반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기장을 제거해도 잔류분극량을 가지는 강유전체 박막은 비휘발성 메모리(non-volatile memory)의 응용을 위해 집중적인 연구가 진행되어 왔다[1]. 강유전체 메모리(FRAM, Ferroelectric Random Access Memory)는 EPROM(Erasable Programmable Read Only Memory), EEPROM(Electrically Erasable and Programmable Read Only Memory), FLASH와 같은 기타의 비휘발성 메모리와 비교하여 데이터 전달 속도, 피로특성, 동작전압 등에서 우수한 특성을 지니고 있다[2].

FRAM 용 강유전체 박막재료로 가장 널리 연구된 재료는 PZT(PbZrTiO)계 재료이며, PZT 박막은 유전율이 높고 항전력이 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 지니고 있으나 동시에 누설전류가 크고 절연파괴전압이 낮으며 잔류분극이 방치시간 및 스윕횟수에 따라 감소하는 시효와 피로현상 등이 발생하는 취약점을 가지고 있다[3]. 이러한 단점들, 특히 실제 응용시 최대의 문제가 되는 피로현상을 크게 개선한 비스무스계 층상 페로브스카이트 재료에 많은 연구자의 관심이 집중되고 있다. 비스무스계 층상 페로브스카이트 재료중 하나인 SrBi₂Ta₂O₉(이하 SBT) 박막과 PZT 박막의 전기적 특성을 비교하면, SBT 박막이 피로, imprint, retention, 누설전류 등의 특성에서 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있다[4,5]

하지만, SBT는 결정화에 필요한 공정온도가 높고 다른

강유전체 물질들에 비해 다소 낮은 분극량을 가진다는 단점이 있다. 높은 공정온도로 인해 강유전체 물질과 Si기판의 계면에서 상호확산에 의한 중간상의 형성으로 소자의 특성 저하가 문제로 지적되고 있다 [6].

따라서, 본 연구에서는 SBT 박막의 공정온도를 낮추기 위하여 R.F. 마그네트론 스퍼터(Radio Frequency Magnetron Sputter)법으로 P-type Si(001) 기판위에 self-seed layer와 SBT 박막을 증착시켰다. 이 때 self-seed layer의 증착조건 및 열처리에 따른 각 박막의 결정성 및 SBT 박막의 P-V 특성과 I-V 특성을 조사하였다.

II. 실험방법

본 실험에서는 P-type Si(001) 웨이퍼를 1.5 cm×1.5 cm의 크기로 절단하여 실험하였다. 먼저 표면의 먼지 등을 제거하기 위해서 증류수로 세척하고 시편의 불순물이나 오염물을 제거하기 위해 RCA(Radio Corporation of America) 세정법으로 세정한 다음 스퍼터링 챔버에 장입하였다.

챔버에 장입된 Si웨이퍼 위에 Ti를 하부전극 Pt와의 접합층으로 증착을 하였다. Ti의 증착조건은 30 sccm의 Ar 분위기에서 DC로 100 nm의 두께로 증착을 시켰다. 증착된 Ti위에 하부전극으로 Pt를 80 W에서 증착을 시킨 다음 그 위에 30 nm의 두께로 SBT self-seed layer를 증착시켰다. seed layer의 증착시에는 기판온도 RT와 600 °C의 두가지 조건에서 증착을 하였다. 증착된 seed layer는 각각의 증착조건에서 다시 700, 750, 800 °C에서 30분간 열처리를

* [전자우편] ykson@pusan.ac.kr

실시하였다.

증착된 seed layer 위에 200 nm의 SBT를 기판의 온도를 실온으로 하여 증착을 하였다. 각각의 seed layer 위에 증착시킨 SBT를 결정화를 위해 다시 750 °C에서 1시간 동안 열처리를 실시하였다. 상부전극은 마스크를 이용하여 dot 형태로 Pt를 증착하였고 전기적 단락을 방지하기 위해서 다른 박막을 증착할 때 보다 낮은 40 W로 증착하였다. 상부전극을 증착한 후에는 700 °C에서 30분간 열처리를 하였다. seed layer의 XRD패턴은 안정적으로 결정화 정도를 측정하기 위해 300 nm의 두께로 증착한 후 측정을 하였다. 박막의 두께는 Mechanical Stylus(Tencor α-Step)을 이용하여 측정하였다. 샘플의 구조는 Fig. 1에 나타난 바와 같고 세부적인 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 RT에서 증착 후 700, 750, 800 °C의 열처리를 한 SBT seed layer의 XRD 패턴이다. 열처리 온도가 증가할수록 (008), (115), (200), (220) 피크가 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 SBT 박막이 페로브스카이트 구조로 다결정상을 이루었다는 것을 알 수 있었다.

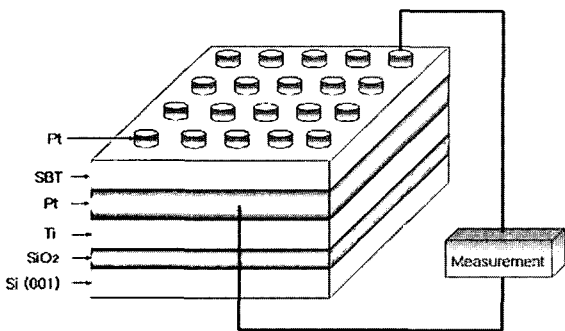


Fig. 1. The schematic view of experimental structure.

Table 1. Experimental Conditon for Thin Film Preparation

	Ti	Pt	self-seed layer	SBT
Base pressure	5.0×10^{-5} torr	5.0×10^{-5} torr	5.0×10^{-5} torr	5.0×10^{-5} torr
Working pressure	1.0×10^{-2} torr	1.0×10^{-2} torr	1.0×10^{-2} torr	1.0×10^{-2} torr
Power	256 mA (D.C.)	80W/40W (R,F)	120W (R,F)	120W (R,F)
Sputtering gas	Ar	Ar	Ar : O ₂ (9 : 1)	Ar : O ₂ (9 : 1)
Substrate temp.	RT	RT	RT/600°C	RT/600°C

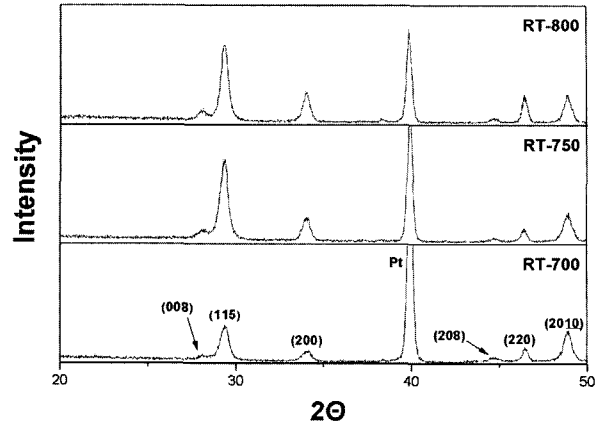


Fig. 2. XRD patterns of SBT self-seed layer deposited at room temperature with various heat treatment.

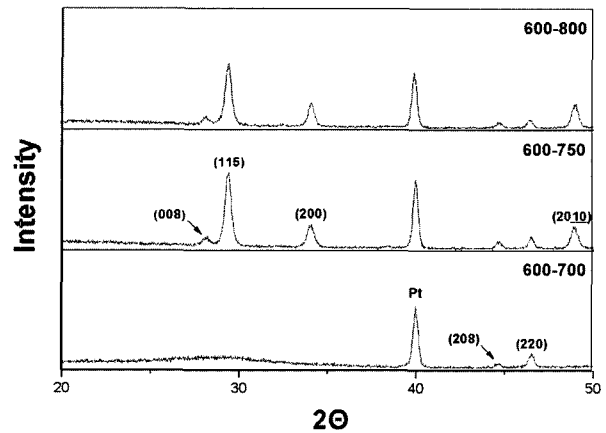


Fig. 3. XRD patterns of SBT self-seed layer deposited at 600°C with various heat treatment.

Fig. 3은 기판온도 600 °C에서 증착한 후 세가지 온도에서 열처리한 seed layer의 XRD 패턴이다. 700 °C에서 열처리를 한 것은 RT와 비교를 했을 때 비정질상이 많이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 기판온도를 줌으로써 증착되는 중에 전극물질 Pt와의 확산 때문으로 생각된다[7].

Fig. 4는 RT-700, RT-750, RT-800 °C의 조건에서 열

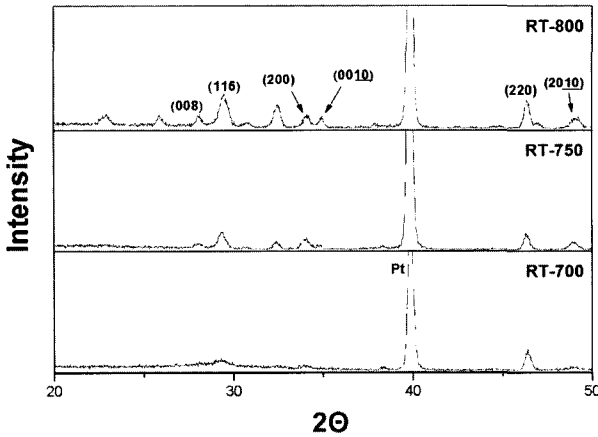


Fig. 4. XRD patterns of SBT structure deposited at room temperature and heat treated at 750°C on various seed layers deposited at room temperature.

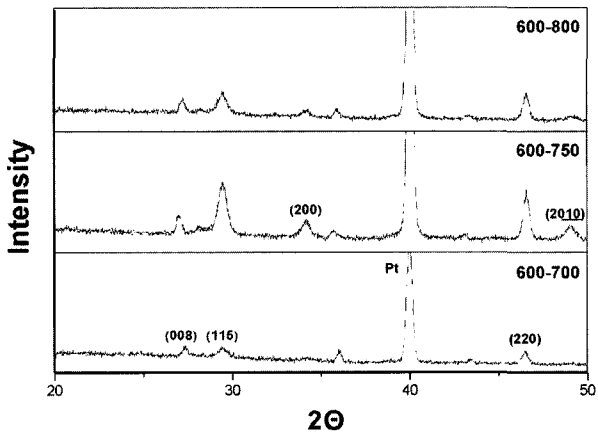


Fig. 5. XRD patterns of SBT structure deposited at room temperature and heat treated at 750°C on various seed layers deposited at 600°C.

처리를 한 seed layer 위에 SBT를 RT에서 증착하여 다시 750 °C에서 1시간 동안 열처리를 한 시편의 XRD 패턴이다. Fig. 2과 상관하여 보면 seed layer의 열처리 온도가 증가할수록 결정화가 증가하고 그 위에 증착한 SBT도 결정화가 향상되는 것을 보여준다. 이것으로 seed layer의 결정화 정도에 따라 SBT의 결정화도 영향을 받을 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 600-700, 600-750, 600-800 °C의 조건에서 증착한 seed layer 위에 SBT를 RT에서 증착한 후 750 °C에서 1시간 동안 열처리한 시편의 XRD 패턴이다. 앞의 Fig. 4의 경우와는 달리 600-750 °C의 조건에서 가장 결정화가 잘된 것을 관찰할 수 있다. 600-800 °C의 경우 기

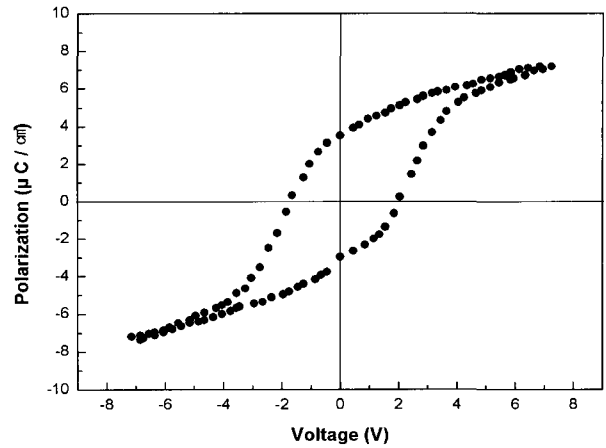


Fig. 6. P-V properties of SBT films on seed layers of RT-800°C deposit conditions.

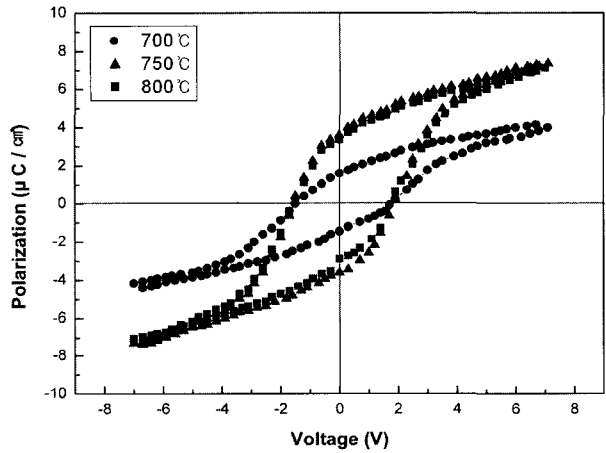


Fig. 7. P-V properties of SBT films on seed layers of 600-700, 600-750, 600-800°C deposit conditions.

판온도의 영향으로 인해 seed layer에 확산된 Pt가 열처리 과정에서 SBT층까지 확산됨으로 인해 결정화가 떨어진 것이라고 생각된다 [7].

Fig. 6은 RT-800 °C의 seed layer 위에 증착한 SBT의 P-V 이력특성을 측정해 본 결과이다. 이때의 잔류분극값은 3.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었지만 RT-700 °C과 RT-750 °C의 조건에서는 잔류분극값을 얻을 수 없었다.

Fig. 7은 600-700, 600-750, 600-800 °C의 seed layer 위에 증착한 SBT의 P-V 이력특성을 측정해 본 결과이다. 600-750, 600-800 °C의 조건에서 양호한 이력특성을 얻을 수 있었다. 600-700 °C조건에서의 잔류분극값(Pr)은 1.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었고, 600-750, 600-800 °C 조건에서는 각각의 잔류분극값은 3.7, 3.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. 이

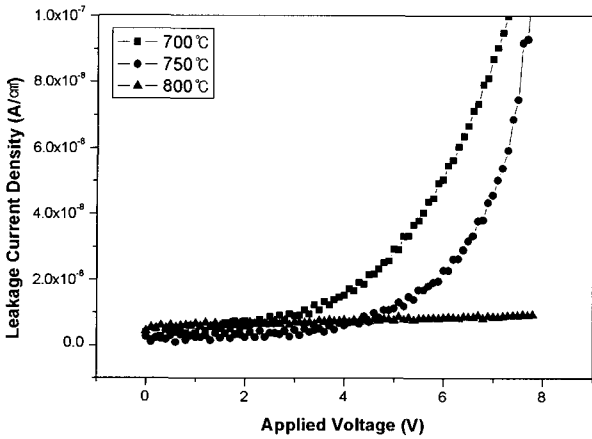


Fig. 8. I-V properties of SBT films on seed layer of RT-700, RT-750, RT-800°C deposit conditions.

두 조건에서 잔류분극값은 $0.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 큰 차이를 보이지 않았다. SBT를 증착 전 self-seed layer를 증착함으로써 SBT의 결정화 온도인 800°C 보다는 낮은 온도에서 결정화하는데 영향을 준 것이라고 생각된다.

Fig. 8과 Fig. 9는 전체의 seed layer조건에서 I-V특성을 측정해 본 결과이다. RT- 800°C 조건에서는 양호한 특성을 관찰할 수 있었지만, RT- 700°C 에서는 3 V이상에서 절연특성이 나타나지 않았고 RT- 750°C 의 조건에서는 4 V이상에서 절연특성이 나타나지 않았다. RT- 800°C 에서는 $10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 의 차수를 유지하였으며, 800°C 의 열처리 과정에서 얻은 결과가 양호하였다. 600-700, 600-750, 600- 800°C 조건에서의 I-V 특성을 보면 각각의 조건에서 모두 양호한 특성을 나타내었다. 이것은 seed layer가 결정화 하면서 후열처리과정에서 일어나는 Pt의 확산을 막아 하부전극물질인 Pt가 SBT층까지 확산되는 것을 막아준 이유라고 생각된다 [8].

IV. 결 론

SBT의 결정화 온도를 낮추기 위하여 R.F. 마그네트론 스퍼터를 사용하여 self-seed layer를 증착하고 다양한 열처리 조건에서 결정화를 관찰하였다. self-seed layer 위에 증착한 SBT는 RT(Room Temperature)에서 증착한 후 750°C , 1시간 조건으로 열처리를 하고 전기적 특성을 관찰 하였다.

self-seed layer의 XRD 결과에서는 기판온도를 RT로

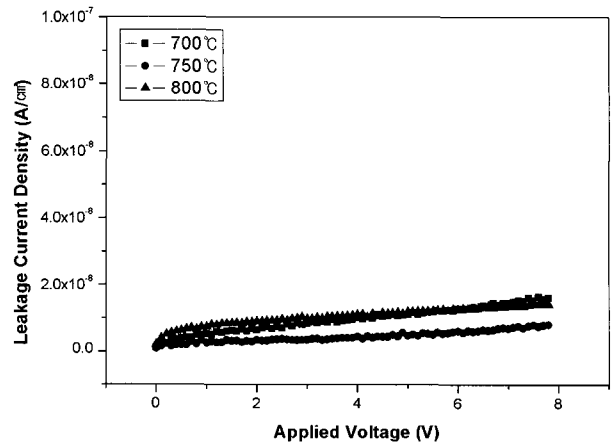


Fig. 9. I-V properties of SBT films on seed layer of 600-700, 600-750, 600- 800°C deposit conditions.

증착한 조건에서 후열처리 온도가 높아질수록 결정성이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 기판온도 600°C 에서 증착한 seed layer 조건에서는 후열처리 온도 750°C , 800°C 에서 비슷한 결정성을 관찰할 수 있었다. seed layer위에 증착한 SBT의 XRD 결과는 기판온도 RT에서 증착한 seed layer 조건에서 온도가 증가할수록 결정성이 증가하였고, 기판온도 600°C 의 seed layer 조건에서는 600- 750°C 조건에서 가장 좋은 결정성을 관찰할 수 있었다.

전기적 특성에서는 600- 750°C 의 조건과 600- 800°C 의 두 가지 조건에서 P-V 특성은 $3.7\text{--}3.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극(Pr) 값을 보였고 $0.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 차이가 났고, RT- 800°C 의 조건에서는 $3.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극값을 보였다. I-V 특성에서도 $10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 대를 유지하여 두 가지 조건에서 비슷한 전기적 특성을 관찰할 수 있었다. 따라서 기판온도 600°C 의 조건에서는 750°C , 800°C 로 self-seed layer로 후열처리하고 기판온도 RT의 조건에서는 800°C 로 후열처리를 할 경우 본 SBT층의 결정화 온도를 750°C 로 다소 낮출 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] D. J. Taylor, R. E. Jones, Y. T. Li, P. Zurcher, P. Y. Chu and S. J. Gillespie, "Intergration Aspects and Electrical Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ for Non-Volatile Memory Applications," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **433**, 97-108 (1996).

- [2] T. Sumi, N. Moriwaki, G. Nakane, T. Nakakuma, Y. Judai, Y. Uemoto, Y. Nagano, S. Hayashi, M. Azuma, T. Otsuki, G. Kano, J.D. Cuchiaro, M.C. Scott, L.D. McMillan, and C.A. Paz De Araujo, "256 kb Ferroelectric Nonvolatile Memory Technology for 1T/1C cell with 100 ns Read/Write Time at 3V." *intergrated Ferroelectric.*, **6**, 1-13 (1995).
- [3] T. Mihara, H. Watanabe, C.A. Paz de Araujo, and J.Cuchiaro, "Feasibility for Memory Devices and Electrical Characterization of Newly developed Fatigue Free Capacitors." *Proc. 4th international Symp. on integrated Ferroelectric.*, **March 9-11**, 137-157 (1992).
- [4] T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe, T. Itoh, C. Paz de Araujo, and McMillian, "Superior Electrical Characteristics of Bi-layered Perovskite Thin Films and Comparision with PZT." *Abst. of 7th international Symp. on Intergrated Ferroelectrics.*, **March 20-22**, 108c (1995).
- [5] J.J. Lee, C.L. Thio, and S.B. Desu, "Retention and imprint properties of Ferroelectric Thin Films." *Phys. Stat., Sol.(a)*. **151**, 171-182 (1995).
- [6] Min Cheol Kim, Woo Suk Jung and Young Guk Son, "Preparation of ZrO₂ and SBT thin films for MFIS structure and electrical properties." *J. Kor. Ceram. Soc.*, **Vol.39, No.4**, 377-385, (2002).
- [7] B. H. Kim, J. K. Joo and S. P. Song, "The Preparation and Characterization of Bismuth Layered Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Process(I. Effects of Rapid Thermal Annealing and Post Annelaing Temperatures on Dielectric and Electrical Properties of MOD Derived Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉ Thin Films)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 35(9), 945-952 (1998).
- [8] T. Noguchi, T. Hase and Y. Miyasaka, "Analysis of the Dependence of Ferroric Properties of Strontium Bismuth Tantalate(SBT) Thin films on the Composition and Process Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, 4900-4904 (1996).

Properties of SBT Thin Film Synthesized by Self-seed Layer Method

Hyung Sub Kim, Dong Hyun Hwang, Ji Un Yoon and Young Gook Son*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

(Received May 8, 2007)

Thin films of SBT($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) having Pt/SBT/Seed/Pt/Ti/SiO₂/Si structure were fabricated using self-seed layer method by R.F. Magnetron sputter. Self-seed layers were deposited at room temperature and 600 °C, which had 30 nm thickness. To investigate crystallization of self-seed layer we characterized by XRD after various heat treatment. And we characterized the crystallinity and electrical properties of SBT on self-seed layer after various heat treatment.

Keywords : $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), Self-seed layer, R.F. Magnetron Sputter

* [E-mail] ykson@pusan.ac.kr