

MOD법으로 제작된 SrBi₂Ta₂O₉ 박막의 구조 및 유전특성에 관한 연구*

김 한 종*, 마석 범**, 김 성 구*, 장 낙 원*, 박 창 엽*

* 연세대학교 전기공학과, ** 용인송담대학 전기설비과

A Study on Structural and Dielectric Properties of the SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films Prepared by MOD method

Han-Jong Kim¹, Suk-Bum Mah¹, Seong-Goo Kim¹, Nak-Won Jang¹, Chang-Yub Park²

^{*} Dept. of Electrical Eng. Yonsei Univ.,

^{**}Dept. of Electrical Eng. Yongin Songdam College

Abstract

SrBi₂Ta₂O₉(SBT) thin films were fabricated with different Sr/Bi ratios by MOD. SBT thin films of thickness 2500Å deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si were crystallized at 700°C~850°C using RTA method. As the Sr/Bi ratio was decreased, dielectric constant and remanent polarization were increased. SrBi_{2.4}Ta₂O₉ showed a maximum dielectric constant value of $\epsilon_r \approx 268$, and maximum remanent polarization(2Pr) of $\sim 9.86 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ when annealed at 800°C for 8 min.

1. 서 론

최근 강유전체 박막에 관한 연구가 비휘발성(nonvolatile) 메모리 소자와 DRAM메모리 소자에서의 capacitor 유전체로서의 적용 가능성으로 인해 급격히 증가하였다. 비휘발성 강유전체 메모리(아래 FRAM)는 강유전체 박막의 고속분극반전과 잔류분극을 이용하여 고속 읽기/쓰기가 가능하고 데이터의 보존능력이 뛰어난 메모리이다. FRAM용 capacitor 박막물질은 낮은 항전계와 큰 잔류분극과 피로현상이 나타나지 않는 특성을 가져야 한다. 현재까지 FRAM용 강유전체 박막재료로 널리 연구된 재료인 PZT계

는 유전율이 높고 잔류분극이 크면서 항전계가 작은 장점을 가지나 누설전류가 크고 피로현상이 나타나는 단점을 가지고 있다.⁽¹⁾ 최근 연구가 활발하게 진행중인 SrBi₂Ta₂O₉는 Bi-layered perovskite 구조를 가지고 실온에서 강유전상을 이루며 피로현상(fatigue)을 거의 가지지 않는 특성으로 인해 비휘발성 FRAM 응용에 더욱 적합한 재료로 각광받고 있다.^{(2)~(4)}

MOD(metal-organic deposition)법은 Sol-Gel법과 비슷하나 가수분해 과정이 없어 제조공정이 간단하고 화학양론(stoichiometry)이 우수한 박막을 손쉽게 제작할 수 있으며 재현성이 우수하다.

SBT 박막의 결정화를 위한 열처리 온도는 현재까지의 연구결과 발표를 살펴보면 800°C 이상으로 이는 PZT보다 100°C ~ 200°C 정도 높은 온도이다. 800°C 이상에서 제조된 SBT박막은 누설전류밀도가 크고 절연내압이 낮기 때문에, 빠른 시간안에 낮은 온도에서 SBT박막을 결정화해야 할 필요가 있다.

따라서, 본 논문에서는 MOD법으로 SBT 박막을 제조하였으며 기판과 박막에 적은 자극을 주는 RTA(Rapid Thermal anneal-ing) 방법을 통한 열처리 조건에 따른 SBT 박막의 구조적 특성과 전기적 특성을 살펴보고 상관관계를 규명하고자 하였으며, 이러한 연구를 통하여 FRAM응용에 적합한 SBT박막의 조성비와 제작조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

본 실험에서는 SBT박막을 Sol-Gel법의 한 방법인 MOD법으로 제작하였다. 출발물질로 Bismuth (III) 2-ethylhexanoate in Xylenes, Strontium 2-ethylhexanoate in 2-ethyl hexanoic acid, Tantalum (V) ethoxide를 사용하여 0.1M 농도의 용액을 제조하였다. Sr/Bi의 비율을 1.0/2.0, 1.0/2.2, 1.0/2.4로 각각 변화시킨 용액을 제조한 후 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 2000rpm에서 30초간 스팬코팅 방법으로 박막을 형성하였다. 원하는 두께(2000Å ~ 3000Å)를 얻기 위해 300°C에서 5분간 건조한 후 다시 코팅하는 과정을 3번 반복하였다. 이렇게 준비된 박막을 RTA법을 통하여 열처리 온도를 700°C ~ 850°C, 열처리 시간을 3분 ~ 11분으로 각각 변화시키면서 결정화하였다. 얻어진 박막의 구조 및 유전 특성을 조사하기 위하여, 직경이 250μm인 원형 금전극을 부착하여 MFM형태의 박막 캐패시터를 제작하였다.

SBT 강유전체박막의 조성비와 열처리온

도에 따른 결정구조와 격자상수의 변화를 조사하기 위해 XRD법을 이용하여 분석하고 그레인 크기, 표면 morphology 등을 관찰하기 위해 SEM과 AFM을 통하여 관찰하였다. 전기적 특성을 살펴보기 위해 Sawyer-Tower를 이용하여 이력곡선을 측정하였고, 상온에서 10kHz의 주파수를 가하여 정전용량과 유전율, 유전손실을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

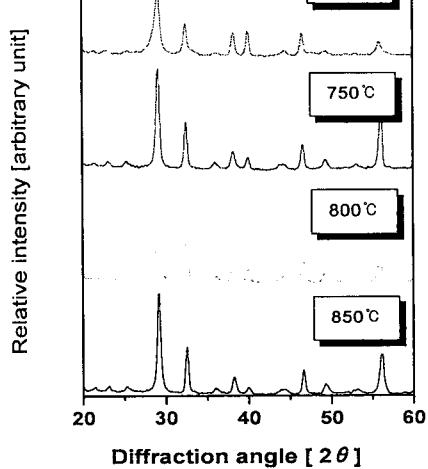
Sr/Bi의 비율이 작아짐에 따라 결정구조의 C/A비가 커지는 것이 표1에 나타나있다. Sr/Bi의 비율이 작아짐에 따라 C축 배향이 커지고 중심원자의 변위가 커짐을 의미하고 이는 Sr/Bi의 비가 커지면 잔류분극이 커지는 결과와 일치한다.

Sr/Bi ratios	C/A	Cell Volume [Å ³]
1.0/2.0	4.7391	744.228
1.0/2.2	4.7861	750.308
1.0/2.4	4.7977	753.820

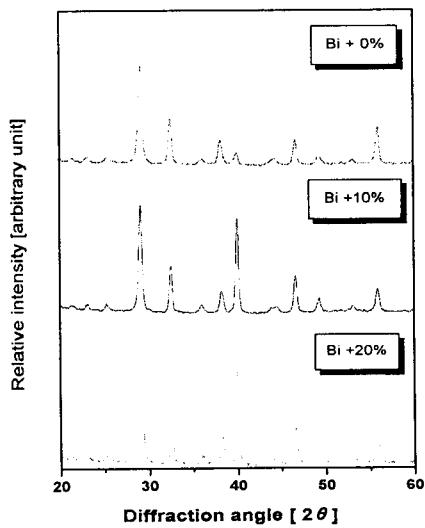
(표1) Sr/Bi 조성비에 따른 격자상수

그림1은 열처리 온도에 따른 SBT(1.0/2.0/2.0) 박막의 XRD분석 결과이다. 700°C에서 열처리된 박막은 낮은 온도로 인해 29°에 나타나는 SBT의 (115) 피크가 뚜렷하지 않고, 주변에 잔 피크가 나타나는 것으로 보아 SBT층상구조로 상이동이 충분히 이루어지지 않았으나, 750°C 이상에서 SBT 층상구조가 완전히 이루어지는 것으로 나타났다.^[6]

그림2는 Sr/Bi비를 변화시키며, 800°C에서 8분동안 RTA로 결정화한 SBT박막의 XRD분석 결과이다. Sr/Bi비가 감소할수록, SBT박막의 주피크가 강해지나 한편으로 기판의 Pt 피크가 상대적으로 매우 강해짐을 볼 수 있다. Sr/Bi비가 감소할수록 고온에서의 Pt성장의 영향이 크게 나타난다.



[그림1] RTA온도에 따른 SBT(1.0/2.0 /2.0) 박막의 XRD



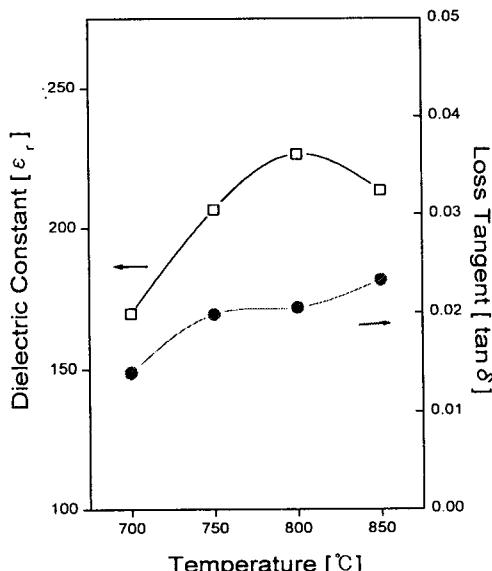
[그림2] 조성비에 따른 SBT 박막의 XRD (800°C, 8분 RTA)

Sr/Bi비에 따른 Bi의 휘양과 연관이 있는지

“ 파악하기 위해서 EDS 분석, SEM등 다양한 측정과 연구가 필요하다.

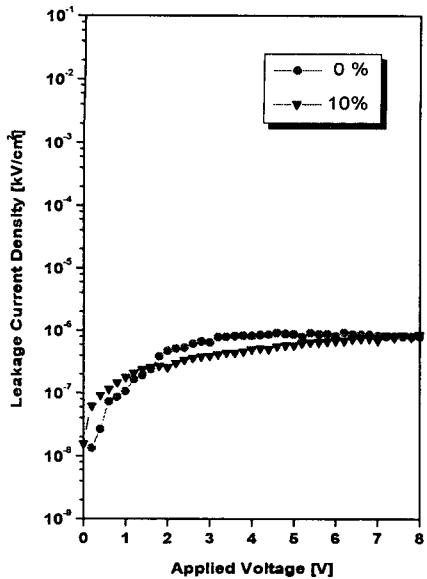
그림3은 RTA온도에 따라 변하는 유전율을 보여준다. 700°C 이상에서 유전율이 증가하다가 800°C에서 최고치를 나타낸후 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 800°C 이상에서는 높은 소결온도에 의한 이상의 생성과 기판의 Pt의 영향으로 유전율이 줄어들었다고 생각된다. 유전률은 Sr/Bi비가 감소 할수록 커졌으며, 본 실험에서 SBT(1.0/2.4 /2.0) 박막은 800°C, 8분에서 268의 최대 유전율을 가졌다.

그림4는 조성비에 따른 SBT박막의 누설 전류특성으로 $10^8 \text{ A}/\text{cm}^2$ 에서 $10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$ 사이의 값을 가져 메모리응용에 적합한 것으로 나타났다.

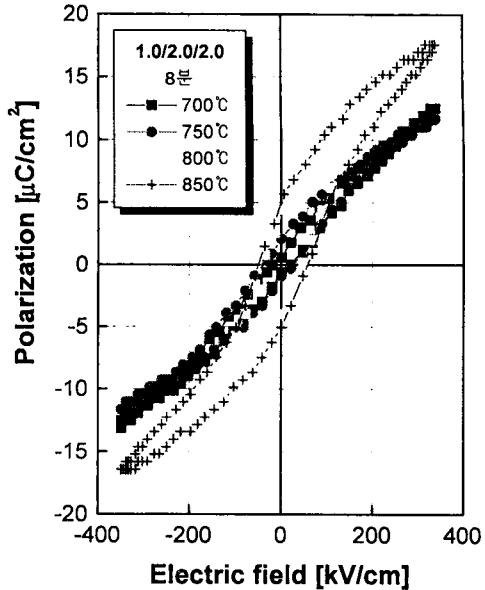


[그림3] RTA 온도에 따른 SBT(1.0/2.0 /2.0) 박막의 유전특성

그림5는 Sr/Bi비에 따른 SBT박막의 이력곡선을 보여준다. Sr/Bi의 비가 1.0/2.4일 때 가장 큰 잔류분극을 보이고, 온도를 달리했을 때에는 850°C에서 최대치를 나타낸다. 그러나 Sr/Bi의 비가 1.0/2.0인 경우에

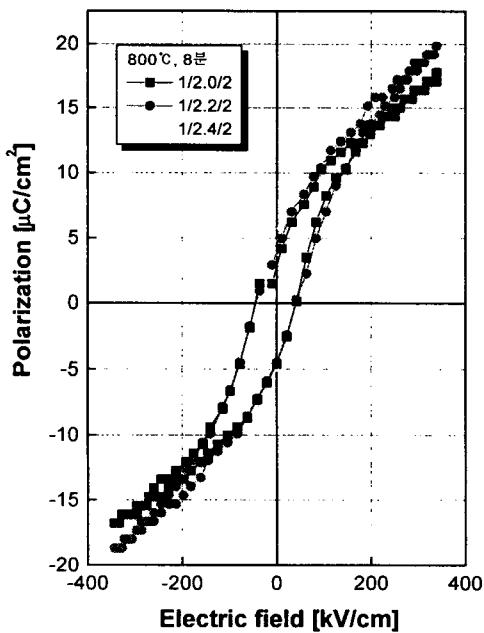


[그림4] 조성비 변화에 따른 SBT박막의 누설전류특성 (800°C, 8분 RTA)



[그림6] RTA온도에 따른 SBT박막 이력곡선

800°C와 850°C는 큰 차이가 없으며 Sr/Bi비가 1.0/2.2, 1.0/2.4인 경우에는 Pt의 성장으로 인해 오히려 850°C의 특성이 나빠졌다.



[그림5] 조성비에 따른 SBT박막 이력곡선

4. 결 론

본 연구에서는 Sr/Bi 조성비에 따른 SBT박막의 전기적, 구조적 특성을 알아보기 위해 MOD 스피노코팅 방법과 기판에 대한 영향을 줄이기 위하여 RTA법을 통해 SBT박막을 만들고, 구조 및 유전특성을 측정하였다. 실험 및 분석을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. SBT 박막의 유전율은 Sr/Bi 조성비가 감소함에 따라 조금씩 증가하였으며 SBT(1.0/2.4/2.0)박막은 800°C, 8분에서 결정화시켰을 때 ~268의 유전율과 ~9.86 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극(2Pr)을 나타냈다.
2. RTA온도가 높아짐에 따라 SBT박막의

전기적 특성은 향상되었으나, 이상과 기판의 Pt의 성장으로 두터운 막이 아닌 경우 균일한 박막을 얻을 수 없었다.

3. SBT는 FRAM용 캐퍼시터 물질에 적합한 특성을 가지는 것으로 평가된다. 그러나 높은 열처리 온도로 인한 하부전극의 성장과 Bi의 휘발은 이후 박막의 두께를 줄일 때 커다란 문제로 나타나리라 예상되어 낮은 온도에서 결정화가 가능한 공정에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

5. 참고문현

- [1] T. Mihara, H. Watanabe, C. A. Pazde Araujo and J. Cucuiaro, "Feasibility for Memory Devices and Electrical Characterization of Newly developed Fatigue Free Capacitors", Proc. 4th International Symp. on Integrated Ferroelectrics, pp137-157, 1992
- [2] T. Mihara, H. Watanabe, C. A. Pazde Araujo and J. Cucuiaro, "Characteristics of Bismuth Layered SrBi₂Ta₂O₉ Thin Film Capacitors and Comparison with Pb(Zr, Ti)O₃", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, No. 9B, pp. 5233-5239, 1995.
- [3] J. J. Lee, C. L. Thio, and S. B. Desu, "Retention and Imprint Properties of Ferroelectric Thin Films", Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 151, pp. 171-182, 1995
- [4] Robert E. Jones, JR., Peter Zurcher, Peir Chu, Deborah J. Taylor, Sufi Zafar, Boj Lang and Sherry J. Gillespie, "Performance of SrBi₂Ta₂O₉ for Low-Voltage, Non-volatile Memory Application", Integrated Ferroelectrics, Vol. 15, pp. 199-210, 1997
- [5] Takashi Hayashi, Takuya Hara and Hiroshi Takahashi, "Preparation and Dielectric Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films by Sol-Gel Method", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 5900-5903, 1997
- [6] M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, C. D. Buchheit, R. G. Tissot, C. A. Drewien, B. A. Hernandez and M. O. Eatough, "Phase formation and characterization of the SrBi₂Ta₂O₉ layered-perovskite ferroelectric", Integrated Ferroelectrics, Vol. 14, pp. 201-210, 1997
- [7] Ichiro Koiwa, Yukihisa Okada, Juro Mita, Akira Hashimoto and Yoshihiro Sawada, "Role of Excess Bi in SrBi₂Ta₂O₉ Thin Film Prepared Using Chemical Liquid Deposition and Sol-Gel Method", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 5904-5907, 1997