

후속 열처리에 따른 SBT 캐패시터의 강유전 특성과 누설전류 특성

Ferroelectric and Leakage current Properteis of SBT Capacitor with post-annealing Temperature

오용철, 조춘남, 김진사, 신철기, 박건호, 최운식, 김충혁, 이준웅
(Y.C.Oh*, C.N.Cho*, J.S.Kim*, C.G.Shin*, G.H.Park**, W.S.Choi***, C.H.Kim*, J.U.Lee****)

Abstract

The $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ (SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO₂/ SiO₂/Si) using RF magnetron sputtering method. With increasing post-annealing temperature from 600[°C] to 850[°C], Bi-layered perovskite phase was crystallized above 650[°C]. The maximum remanent polarization and the coercive electric field is 11.60[$\mu C/cm^2$], 48[kV/cm] respectively.

The leakage current density of SBT capacitor at post-annealing temperature of 750[°C] is 1.01×10^{-8} A/cm² at 100[kV/cm]. The fatigue characteristics of SBT thin films did not change up to 10¹⁰ switching cycles.

Key Words : Rf magnetron sputter, SBT, remanent polarization, fatigue, ferroelectricity

1. 서론

반도체소자 제조기술의 급격한 발달과 함께 전자회로 및 부품에 대한 미세화, 고집적화 및 고속화에 대한 요구가 증대됨에 따라 전자 부품에 있어서도 보다 우수한 전기적, 구조적 특성을 갖는 박막소자에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.^[1] 그동안, FRAM용 강유전체 박막재료로서 여러 종류의 물질이 제안되어 왔으나, 최근에는 Lead계열의 PZT(PbZr_x Ti_{1-x}O₃)와 비스무스계열의 SBT(SrBi₂Ta₂O₉)가 가장 안정적인 특성을 나타내고 있어 현재는 이 물질들을 중심으로 메모리를 구현하고자 하는 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. FRAM용 강유전체 박막재료로 가장 널리 연구된 재료는 PZT계 재료이며 PZT 박막은 유전율이 높고 항전력

이 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 가지고 있으나 동시에 누설전류가 크고 절연과피전압이 낮으며 잔류분극이 방치 시간 및 스위칭 횟수에 따라 감소하는 시효(aging)와 피로(fatigue) 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다. 또한, PZT 박막의 실제 응용시 최대의 문제가 되는 피로 현상을 크게 개선한 비스무스계열의 SBT 박막은 fatigue 뿐만 아니라 imprint, retention, leakage current 등의 특성에서도 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있다.^[2~4]

따라서, 본 실험에서는 비교적 안전성과 재현성이 좋은 RF magnetron sputtering 방법을 사용하여 후속열처리에 따른 SBT 캐패시터의 강유전특성과 누설전류특성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 SBT 타겟 및 박막 제조

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 SrCO₃

* 광운대 전기공학과

** 청강산업대 이동통신과

*** 대불대 정보공학과,

****한국전기전자재료학회 명예회장

(99.99%), Bi₂CO₃(99.9%), Ta₂O₅(99.99%) 등의 시료를 사용하였으며, 1000[°C](2h)에서 하소하여, 1100[°C](1h)에서 소결하였다. Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉(SBT) 박막을 증착하기 위하여 기판은 Pt/TiO₂/SiO₂/Si을 사용하였으며 표 1과 같은 조건으로 400[°C]의 기판온도에서 증착하였다. 증착된 박막은 600~850[°C]에서 30분간 열처리하였으며 α -step으로 측정된 열처리후 최종박막의 두께는 약 300nm 였다.

상부전극은 SBT 박막의 강유전체 특성을 측정하기 위하여 직경이 0.1mm인 mask를 이용하여 SBT 박막 위에 Pt를 DC sputtering하여 증착한 후 열처리한 온도와 같은 온도에서 후속열처리하였다. 이렇게 제조된 박막의 강유전특성인 P-E(Polarization-electric field) 이력곡선 및 피로(fatigue)특성은 Radiant사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다. 또한 박막의 누설전류 밀도(leakage current density)는 HP4155A semiconductor parameter analyzer를 이용하여 0.2V씩 전압을 증가시키면서 측정하였다.

표 1. SBT박막의 스퍼터링 조건

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°C
Ar : O ₂	1 : 1
Annealing time	30[min]

3. 결과 및 고찰

3.1 SBT 박막의 구조적 특성

그림1은 400°C에서 증착한후 600°C~850°C에서 열처리한 SBT 박막의 X-ray 회절모양이다. 그림으로부터 열처리 온도가 증가할수록 (105) 피크는 증가하는 것을 볼 수 있으며 750[°C] 이후에는 거의 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 그림으로

부터 열처리 온도가 650°C이상일 때 SBT 층상구조의 강유전상이 결정화됨을 관찰할수 있으며 SBT박막의 결정화 및 결정성장은 열처리온도 750[°C]에서 가장 양호한 결정화를 보이는 것으로 사료된다.

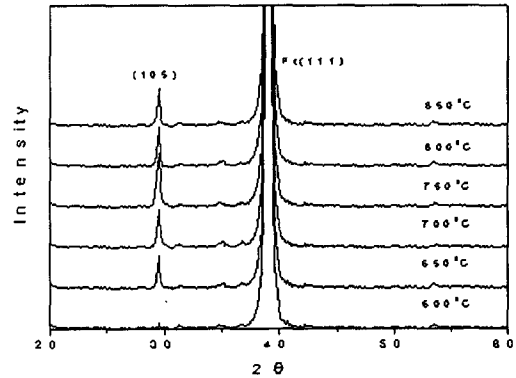
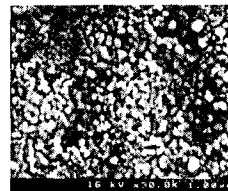
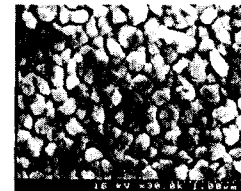


그림1. 열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 X-ray 회절모양

열처리 온도에 따른 SBT 박막의 미세구조 변화는 그림2와 같다 그림 2의 SEM 사진으로부터 600°C에서 열처리한 박막은 미세한 입자를 보이고 있다. 열처리온도가 증가되었을 때는 입자들이 성장하여 평균입자 크기가 증가되었으며 열처리온도가 750°C인 박막의 경우 입자들이 막대모양으로 성장하였고 평균입자크기가 더욱 크게 증가되었다. 또한 큰 막대모양의 입자들 사이에 작은 입자들이 함께 존재함을 볼수 있다. 열처리온도가 800°C와 850°C인 시편들의 경우 그림에서 볼수 있는 것처럼 750°C에서 열처리한 시편과 유사한 미세구조를 보이고 있으나 열처리온도가 증가함에 따라 막대모양의 입자는 조금씩 성장하고 있고 이들 막대모양의 입자들 사이에 함께 존재하고 있던 작은 입자들이 점차 사라지면서 평균입자크기와 기공율이 동시에 약간씩 증가하고 있음을 관찰할수 있다.



(a) 600[°C]



(b) 650[°C]

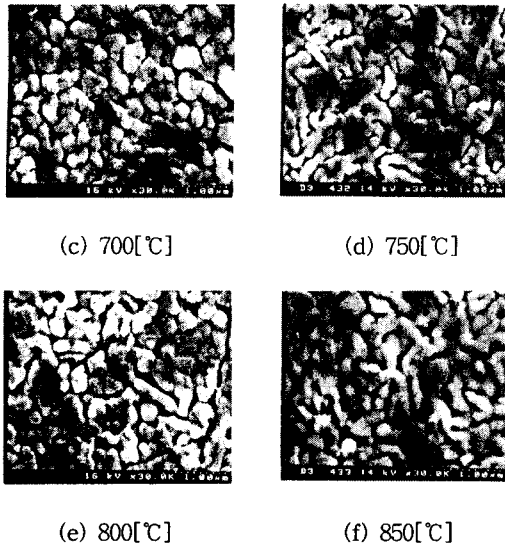


그림 2. 열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 주사전자현미경 사진

3.2 SBT 캐패시터의 강유전특성과 누설전류특성
열처리온도에 따른 P-E 특성의 변화를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 그림에서 볼수 있는 것처럼 600°C에서 열처리한 시편의 경우 거의 선형적인 P-E 특성을 보이고 있으며 650°C 이상의 온도에서 열처리한 시편들은 모두 전형적인 강유전상의 이력 곡선을 보이고 있다.

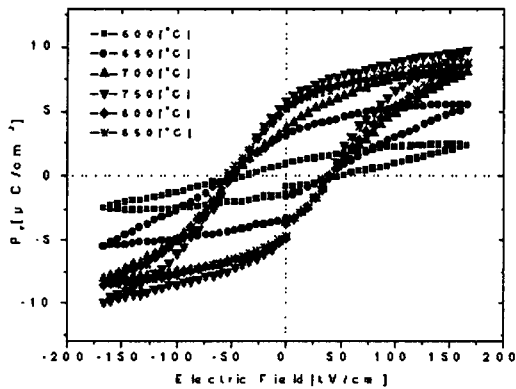


그림3. 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 P-E 이력곡선

750°C에서 열처리한 시편의 P-E 이력곡선이 70

0°C에서 열처리한 시편보다 훨씬 발달된 모양을 보이고 있다. 또한 750°C이상에서 열처리한 시편들의 P-E 곡선과 750°C에서 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 볼수 있다. 열처리 온도가 750°C에서 850°C로 증가될 때 P-E 곡선이 더욱 포화된 모습을 보이는 것은 750°C에서 열처리한 시편의 미세구조에서 볼수 있는 작은 입자가 사라지고 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자들만 존재하기 때문이라고 생각된다. 또한 750°C에서 열처리한 시편의 경우 잔류분극($2P_r$)값과 항전계값(E_c)은 약 11.60 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]과 48[kV/cm]이었으며 이것은 타연구자에 의해 보고된 값보다 약간 향상된 결과를 나타내었다.^[5]

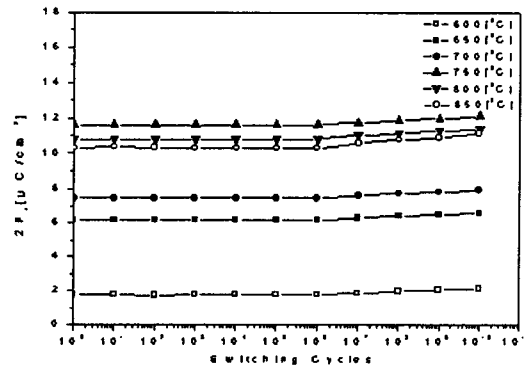


그림4. 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 캐패시터의 피로 특성

한편, 다양한 온도에서 열처리한 시편에 5V를 인가하였을 때의 비휘발성 분극(non-volatile polarization)의 변화를 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 볼수 있는 것처럼 10^{10} cycle 까지 비휘발성 분극이 감소하지 않은 우수한 피로 특성(fatigue characteristics)을 보였다.

그림 5는 열처리온도에 따른 SBT 캐패시터의 누설전류 밀도(leakage current density)의 변화이다. 열처리 온도가 650°C에서 750°C으로 증가할 때 SBT 캐패시터는 누설전류밀도가 10^{-8} 에서 10^{-7} A/cm² 사이의 값을 나타내었으며 거의 유사한 I-V 특성을 보이고 있다. 또한 열처리온도가 750°C이상 증가하면 인가전압이 낮은 영역에서 누설전류밀도가 감소하는

현상을 보였으며 850°C에서 열처리한 시편은 다른 시편보다 낮은 전압에서 절연과파가 발생하였다. 또한 750°C에서 열처리한 SBT 박막의 경우 가장 우수한 누설전류특성을 보였으며 100[kV/cm]에서 약 $1.01 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 이었다.

열처리온도가 증가함에 따라 유전상수와 전류밀도 값의 증가는 입자크기의 증가에 기인된 것으로 판단되며, 750°C 이상 열처리된 박막의 유전상수와 누설전류 특성이 감소되는 현상을 보이는 것은 열처리온도의 증가에 따라 평균입자 크기는 약간씩 증가하지만 이와 동시에 기공률이 증가하기 때문이라고 판단된다.

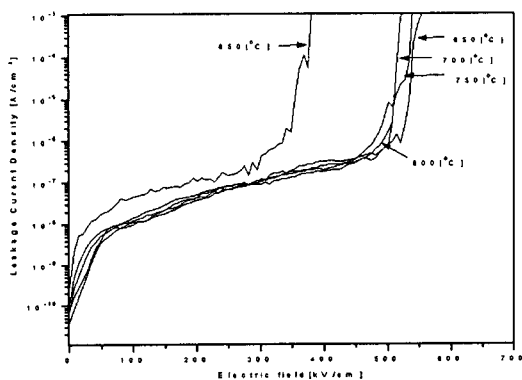


그림5. 다양한 열처리 온도에서 SBT 캐패시터의 누설전류 밀도

4. 결 론

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

- 1) X선 회절 분석 및 전자현미경 관찰로부터 SBT 박막은 650°C 부근에서 결정화가 시작되어 750°C 부근에서 완전한 결정화가 이루어 졌으며, 구형의 작은 입자에서 막대모양으로 입자성장이 일어남을 관찰할수 있었다.
- 2) 750°C에서 후속열처리된 SBT 박막의 경우 가장 우수한 강유전 특성을 나타내었으며, 잔류분극(2Pr) 값과 항전계(E_c)는 각각 약 $11.60 \mu\text{C/cm}^2$, 48V/cm 이었다. 또한 10^{10} 회 fatigue 시킨후에도 거의 열화되지 않은 우수한 특성을 나타내었다.
- 3) 후속열처리온도에 따른 SBT 박막의 누설전류 밀도는 750°C에서 후속열처리된 박막이 가장 우수한

특성을 나타내었으며 100[kV/cm]에서 약 $1.01 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 을 나타내었다.

참고 문헌

- [1]. C. I. Kim et al, Bulletin of the Korea Institute of Eletrical and Electronic Material Engineering, Vol.13, No.4, pp33~38(2000)
- [2]. Kaoru Miura et al, "The effect of Bi ions substituting at the Sr site in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37(1998)
- [3]. Shin-ichi et al, "Effects of annealing in Ar gas on ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37(1998)
- [4]. S. Y. Chen et al, "Aging behavior and recovery of polarization in $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films", J. Appl. Phys, Vol.87, No.6 , pp3050~3055, (2000)
- [5]. T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K.Ogi, "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34, No. 9B, pp. 5096~5099, 1995