

RF magnetron sputtering법에 의한 BLT 박막의 후열처리 온도에 관한 영향.

이기세*, 이규일*, 박 영*, 강현일*, 송준태*

성균관대학교 정보통신공학부

The effect of post-annealing temperature on $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films deposited by RF magnetron sputtering.

Ki se Lee, Kyu il Lee, Young park, Hyun il Kang, and Joon Tae Song
Sungkyunkwan Univ.

Abstract

The BLT thin-films were one of the promising ferroelectric materials with a good leakage current and degradation behavior on Pt electrode. The BLT target was sintered at 1100°C for 4 hours at the air ambient. $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) thin-film deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si wafer by rf magnetron sputtering method. At annealed 700°C, (117) and (006) peaks appeared the high intensity. The hysteresis loop of the BLT thin films showed that the remanent polarization ($2\text{Pr}=\text{Pr}^+-\text{Pr}^-$) was 16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and leakage current density was 1.8×10^{-9} A/cm² at 50 kV/cm with coersive electric field when BLT thin-films were annealed at 700°C. Also, the thin film showed fatigue property at least up to 10¹⁰ switching bipolar pulse cycles under 7 V. Therefore, we induce access to optimum fabrication condition of memory device application by rf-magnetron sputtering method in this report.

Key Words : BLT, rf magnetron sputtering, leakage current, XRD, fatigue

1. 서 론

최근 FRAM 제작을 위한 물질 중에서 페로브스카이 결정구조를 가지는 PZT(Pb(Zr,Ti)O₃)[1]와 비스무스 층상구조를 가지는 SBT(SrBi₂Ta₂O₉)[2]에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 여러 가지 면에서 문제점이 제기되고 있다. PZT는 전극과의 접촉면에서 피로문제점이 발생하며, SBT는 피로문제에 관한 특성을 향상시켰으나, 높은 공정온도와 제조시간으로 인한 재료의 단가가 높아지는 경제적인 단점을 보이고 있다.

이러한 두 재료의 단점을 극복하기 위하여 BLT(Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂)[3-5]라는 재료의 연구가 활발하게 진행되고 있는데, 최근들어 강유전체 재료 연구의 초점이 되고 있는 BLT는 BTO물질에 La를 첨가한 것으로 피로현상이 10¹¹이상의 읽고, 쓰기가 가능한 우수한 특성을 나타내며[6], 누설전류가 낮으면서, 잔류분극 값이 높은 장점을 가지고 있다.[7] 그러나 아직까지 rf magnetron sputtering

방법을 사용하여 강유전체 BLT를 제조하는 체계적 박막특성 연구가 아직 미비한 상태에 있다.

본 논문에서는 세라믹 공정을 통해 직접 제작된 BLT 타겟을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 MFM(metal ferroelectric metal) 구조의 형태로 rf magnetron sputtering법으로 증착하였고, 증착 후 후속 열처리 공정을 통하여 열처리 전, 후의 결정구조와 전기적 특성, 계면상태를 관찰함으로써 향후 스퍼터링법으로 기억소자응용을 위한 최적화된 조건에 대한 접근방법을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 BLT target 제조

$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 타겟은 순도 99.99 %이상의 Bi₂O₃, La₂O₃, TiO₂(CERAC Inc.)을 출발원료로 사용하였다. 조성비에 맞게 10⁻⁵ g까지 측량한 후 최종적으로 50 g 파우더를 만들었다. 유기용기에 증류수와 혼합하여 넣고 지르코니아 불을 사용하여

24시간 불-밀하여 분쇄한 다음 100℃에서 24시간동안 건조시켰다. 이 분말을 마노유발에 넣고 그라인드한 후 전기로에 넣고 750℃에서 하소하였다. 건조된 BLT분말을 마노유발에 넣고 다시 고온 입자로 만든 다음, 입도를 균일하게 하기 위하여 45 mesh의 체를 이용 Sieving하여 PVA 4 wt%를 넣고 경합금 원형 성형틀(φ50.8 mm)에서 압축성형하였다. 이때의 압력은 1000 Kg/cm²로 유지하며 성형하였다. BLT 성형체를 전기로를 사용하여 1100℃에서 4시간동안 소결하고, 자연냉각을 하였다. 벨크표면의 표면특성을 좋게 하기 위하여 샌드페이퍼와 다이아몬드 페이스트를 이용하여 그라인딩한 후, 세척하였다.

2.2 박막 제조

본 실험에서 Pt/Ti/SiO₂/Si기판을 사용하였으며, 기판의 오염을 제거하기 위해 아세톤, 메틸알콜, 증류수 순으로 각각 10분간 초음파 세척을 실시하였다. rf magnetron sputtering 방법으로 표 1과 같이 rf 파워를 125 W로 하고 기판온도는 400℃로 BLT 박막을 증착하였다. 박막의 결정성장을 위하여 후열처리 조건은 표 2와 같이 할로젠 램프 가열방식인 RTA(rapid thermal anneal)법을 이용하여 산소분위기(30 sccm)에서, 30 °C/sec의 승온속도로 650℃, 700℃, 750℃에서 후열처리를 각각 10분간 하였다. 초기 진공도는 청정도를 유지하기 위해서 5×10⁻⁶ torr이상의 진공을 만들었고, working 압력은 12.0×10⁻³ torr로 만들어 열처리 하였다. 열처리 온도에 따른 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 XRD(x-ray diffraction)을 이용하여 분석하였으며, SEM(scanning electron microscopy)를 이용하여 계면상태를 관찰하였다. BLT 박막의 전기적 측정을 위하여 금속 도트 마스크 (1.7×10⁻⁴ cm²)를 이용하여 BLT 박막의 상부에 백금을 sputtering으로 증착하여 MFM(metal-ferroelectric-metal) 구조의 캐패시터를 형성하였다. 전기적 특성은 Keithly 617 electrometer를 사용하여 분석하였고, 이력특성은 Radient 사의 RT-66A를 이용하여 virtual ground mode에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

시편의 결정성과 배향성을 알아보기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 분석조건은 인가전압과 전류값이 각각 40 kV, 50 mA이고, 분석 각은 10~70 °, 스캔 스피드(scan speed)는 0.05 °/sec, 스텝 사이즈는 1 °로 하였다. 그림 1은 스퍼터링법으로 증착

표 1. 스퍼터링 조건.

Target	sintered BLT ceramic target
Substrate	Pt(150nm)/Ti(50nm)/SiO ₂ /Si
Target-substrate distance	70 (mm)
Base pressure of system	5.0×10 ⁻⁶ (Torr)
Working pressure	6×10 ⁻³ (Torr)
Ar:O ₂ flow rate	18 : 2 (sccm)
RF power	125 (W)
Substrate temperature	400 (°C)
Film thickness	400 (nm)
Sputtering time	90 (min)

된 각 시편을 10분간 후열처리 한 후 온도에 따른 XRD 패턴을 보여주고 있다. 모든 시편에서 3016^o 부근의 주 피크 (117)이 강한 회절강도를 보였고, as-grown 시편에서는 강유전상이 나타나지 않았으며, 또한 후열처리 온도가 700℃인 샘플에서 다른 샘플보다 더 증가된 보조피크 (004), (006), (0014), (137)의 회절강도가 증가됨이 관찰되었다.

그림 2는 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 SEM 표면사진을 나타내었다. 40000배로 관찰한 결과, 열처리온도가 증가함에 따라 성장된 결정을 확인하였다. as grown시편에서는 결정화가 되지 않은 것이 관찰되었고, 650℃에서는 입계의 간격이 상당히 큰 것으로 볼 때 누설전류의 영향이 상당히 클 것으로 생각되며, 700℃와 750℃에서 열처리 한 시편에서 결정화가 증가됨이 관찰되었다. 따라서 후열처리 시 650℃부터 결정성장이 되는 것을 확인할 수 있으며, XRD와 정성분석의 회절강도와 조성비의 결과를 볼 때 700℃ 샘플에서 우수한 박막의 특성을 기대할 수 있다.[7,]

그림 3은 BLT 박막의 열처리에 따른 전류-전압간 특성을 나타내었다. 인가 전계에 따른 누설전류의 값은 비선형적으로 증가하였다. 전계 50 kV/cm에서 650℃ 샘플에서는 1.06×10⁻⁵ A/cm²의 높은 누설전류 값을 보였고, 700℃ 샘플에서는 1.8×10⁻⁹ A/cm², 750℃ 샘플에서는 9.67×10⁻⁷ A/cm²값이 측정되었다. 각각의 측정값을 분석해보면 650℃ 샘플에서 가장 높은 누설전류 값을 보인 이유는 이전 SEM 결과에서 알 수 있듯이 결정립 간의 간격이 상당히 크기 때문이라 사료되며, 700℃ 샘플에서는

BLT 회절강도가 크고, SEM 결과를 볼 때 서로 일치함을 보이기 때문이고, 750°C 샘플에서는 700°C와 같이 회절강도 및 결정상과 입계의 간격이 비슷하고 결정화 정도가 다소 700°C보다 증가한 모습을 보이지만 정성분석에서 나온 결과를 보면 Bi 성분비가 가장 작은 값이 측정되는 데 많은 Bi 성분의 휘발로 인하여 누설전류 상승을 초래한다고 판단된다.[8]

650, 700, 750°C에서 후열처리한 Pt/BLT/Pt/Ti 캐패시터의 P-E 이력특성을 그림 4에 나타내었다. BLT 박막의 이력곡선 모두 전계방향으로 다소 이동하여 비대칭모양을 보이고 있다. 650, 700, 750°C에서 10분간 후열처리한 모든 BLT 박막은 전형적인 분극-전계간 이력곡선 특성을 나타내었고, 항전계(Ec)는 큰 차이를 보이지 않으나 잔류분극(2Pr=Pr⁺-Pr⁻)값은 5.58 μC/cm², 16 μC/cm², 10.58 μC/cm²값을 각각 보이며 700°C 샘플의 경우에서 가장 우수한 특성을 나타내었다. 열처리 시 온도의 증가는 결정성을 향상시키지만 750°C에서는 누설전류가 증가하게 되어 캐패시터 소자로서 응용을 위해서는 700°C의 열처리가 가장 적합하다고 사료된다.

650, 700, 750°C에서 후열처리한 Pt/BLT/Pt/Ti 캐패시터를 주파수 50 kHz와 전계 -100 ~ 100 kV/cm를 인가한 후 C-V특성을 그림 5에 나타내었다. 각각의 샘플들은 강유전체의 전형적인 비선형 나비 모양(nonlinear butterfly shape)의 형태를 나타내고 있으며, 박막의 비유전율(ε_r)은 650, 700, 750°C에서 각각 170, 217, 187 값이 측정되었으며, 1.1~1.2 nF의 캐패시턴스 값을 보였다

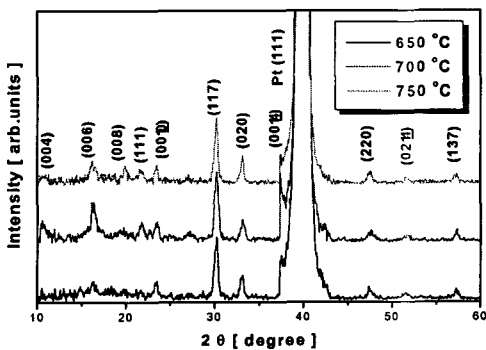


그림 1. 후열처리 온도에 따른 BLT박막 XRD 패턴.

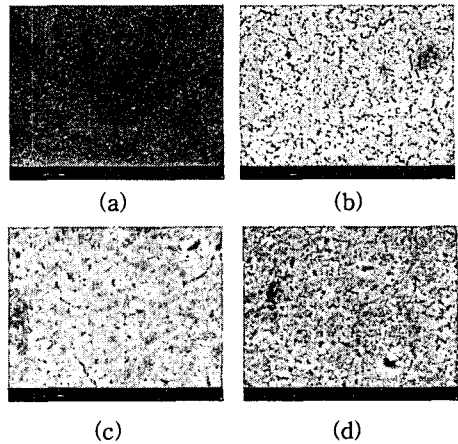


그림 2. 후열처리 온도에 따른 BLT 박막의 SEM 표면사진.

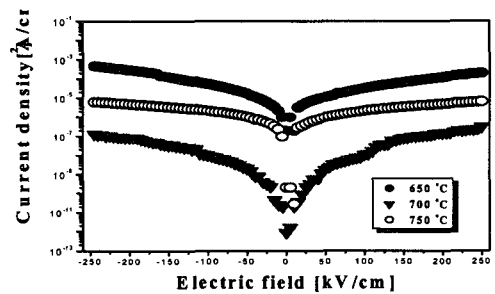


그림 3. 후열처리 온도에 따른 BLT 박막의 누설 전류특성.

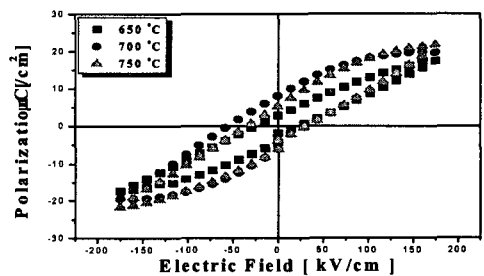


그림 4. 후열처리 온도에 따른 BLT 박막의 P-E 곡선.

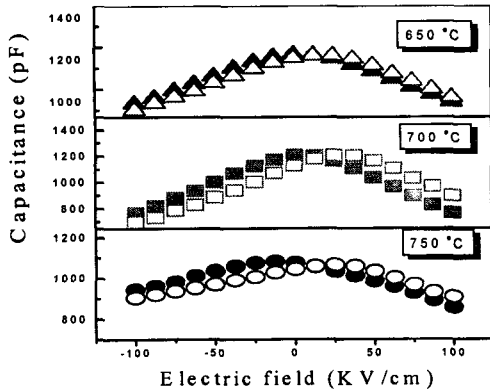


그림 5. 후열처리 온도에 따른 BLT 박막의 유전 특성.

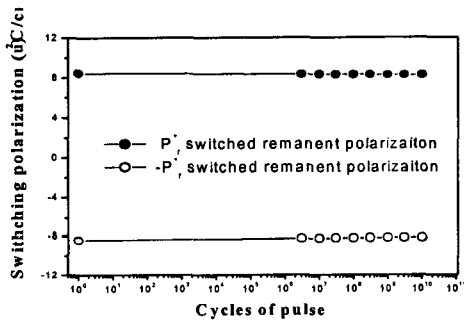


그림 6. 700°C에서 후열처리한 fatigue 특성.

4. 결론

제작한 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 타겟을 이용하여 스퍼터링법으로 증착하여 우수한 강유전특성을 확인할 수 있었으며, 후열처리 시간이 증가될수록 주피크(117)이 강한 다결정 방향을 보여주었다. 열처리 온도가 증가할수록 높은 결정성장을 보였으나 열처리온도가 750도의 시편에서는 상대적으로 누설전류가 증가함을 보였다. 700°C 샘플에서 SEM 사진으로 보아 알 수 있듯이 결정성장이 양호한 박막을 얻었고, 누설전류밀도는 가장 적은 $1.8 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 값을 나타내었다. 또한 잔류 분극값(2Pr)은 $16 \mu\text{C/cm}^2$ 와 항전계 80 kV/cm 값을 얻었다. 이 결과를 통해 BLT 박막의 공정조건에서 10분간 700°C에서의 후열처리로 우수한 전기적 특성을 가지고 있는 박막을 제조함으로써 rf magnetron sputtering을 이용한 FRAM 응용의 가능성을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] B. P. Zang, "Preparation and ferroelectric properties of PZT thin Films C.S.D.P", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 109, p. 299, 2001.
- [2] Y. Park, "A Study on PZT Thin Films Capacitor and Their Bottom Electrodes", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 12, No. 7, p. 592, 1999.
- [3] P. X. Yang, "Pulsed Laser Deposition Preparation and Properties of SBT Thin Films", Thin Solid Films, Vol. 305, p. 48, 1997.
- [4] K. Kato, "Evolution of Ferroelectric Structure in SBT Thin Films Prepared Using Triple Alkoxides on Pt-Passivated Si", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 9, p. 5417, 1999.
- [5] T. W. Noh, "La-substituted Bi, Ti for use in non-volatile memories", Nature, Vol. 401, p. 682, 1999.
- [6] U. Chon, "Fatigue-free behavior of highly oriented BLT Thin Films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si by MSD", Applied Physics Letters, Vol. 78, No. 5, p. 658, 2001.
- [7] E. Tokumitsu, Takeaki Isobe, "Fabrication and Characterization of Metal Ferroelectric Metal Insulator Semiconductor Structure Using Ferroelectric BLT films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, No. 9, p. 5576, 2001.
- [8] N. Ichinose, M. Nomura, "Electrical Property of (Bi, La)₄Ti₃O₁₂ Based Thin Films Prepared by RF Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 9, p. 4960, 1996.