

R.F magnetron sputtering 법으로 제조된 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 강유전성 박막의 미세구조 특성 및 전기적 특성

김효영, 박상준, 장건익

충북대학교 재료공학과

Microstructure and Electrical Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering Method

Hyo-Young Kim, Sang-Jun Park, Gun-Eik Jang

Department of Materials Science and Engineering, Chungbuk National University

(1999년 4월 20일 접수, 1999년 5월 11일 게재승인)

초록 : R.f. magnetron sputtering법에 의해 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막을 Pt/SiO₂/Si p-type (100) 기판 위에 제조하였다. 제조된 박막을 800°C에서 열처리한 후 증착 조건에 따라 미세구조와 전기적 특성을 측정하였다. 800°C에서 열처리된 박막은 (006), (111), (200) 및 이차상인 BiPt 피크가 XRD 분석 결과 나타났으며, 가스 압력의 감소와 기판 온도의 증가에 따라 결정입자는 성장하였다. 50morr, 100°C에서 증착 후 800°C에서 열처리한 박막의 두께는 200nm이었다. 이 박막의 잔류분극과 항전계 값은 각각 $20.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 79kV/cm이었다.

Abstract : $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films were prepared on Pt/SiO₂/Si p type (100) substrate by r.f. magnetron sputtering method. The films were annealed at 800°C and characterized in terms of micro- structures and electrical properties depending on film deposition conditions. XRD patterns of SBT films annealed at 800°C indicated the typical SBT phase of (006), (111), and (200) with BiPt additional peaks. SEM images show that crystal grain become to grow with increasing the substrate temperature and decreasing the gas pressure. The remanent polarization(2Pr) and the coercive field(Ec) of 200nm thickness SBT film which was deposited at 100°C under 50morr gas pressure and annealed at 800°C were $20.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 79kV/cm, respectively.

1. 서 론

강유전성 재료는 인가되는 전계에 의해 두 가지 형태의 잔류 분극을 가지고 있다.[1] 잔류분극 특성은 비휘발성 메모리 장치에 용용이 될 수 있어 강유전성 재료 중 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)에 관한 연구가 진행되어 왔다.[2] PZT는 만족할만한 잔류 분극력($40\text{--}60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)과 작은 구동전압(5V 이하), 1,000 정도의 높은 유전상수를 지니고 있어 비휘발성 [램 용용에 상당부분 적합한 것으로 보고되고 있으나 반복되는 분극 스위칭에 따른 분극피로

특성이 주된 문제점으로 제기되고 있다[3]. 따라서 최근에는 분극 피로에 대하여 우수한 저항성을 나타내고 있는 것으로 보고되고 있는 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 강유전체에 많은 관심이 모아지고 있다.[4] SBT의 분극피로 저항성은 Bismuth 충상 구조가 페로브스카이트 구조보다 더 복잡하고 큰 비등방성을 갖기 때문에 이러한 구조가 물리적 특성에 큰 영향을 주기 때문이다[5]. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막에 관한 연구는 Sol-Gel법, MOD법, laser ablation 법 및 PEMOCVD법 등 다양한 방법으로 연구되어지고 있다.[6-12]

본 연구에서는 RF magnetron sputtering

법을 이용하여 SBT 박막을 제작하였으며 증착 온도와 증착압력에 따른 미세구조 특성 및 강유전 특성의 변화를 체계적으로 연구 조사하고자 하였다.

2. 실험

스퍼터링 타겟은 SrCO₃ (99.5%, CERAC Incorporated), Bi₂O₃ (99%, Junsei chemical), Ta₂O₅ (99.9%, Kosundo chemical) 분말을 사용하여 일반적인 세라믹 고상반응에

Table 1. Sputtering condition of Pt electrodes

parameter	conditions
base pressure	< 5.0×10^{-5} torr
sputtering pressure	10 mtorr
sputtering gas	Ar
substrate temperature	400°C
r.f Power	25W

Table 2. Typical sputtering condition of SBT thin films

parameter	conditions
base pressure	< 5.0×10^{-5} torr
sputtering pressure	10 ~ 100 mtorr
sputtering gas	Ar
substrate temperature	27°C ~ 300°C
r.f Power	200W
annealing temperature	600°C ~ 800°C

의해 제조하였다. 성형은 C.I.P로 3ton/cm²의 압력으로 하였으며 1200°C에서 2시간 소결하여 2인치 크기의 스퍼터링 타겟을 제조하였다. 기판은 SiO₂/Si P type(100)을 사용하였으며 전극으로 Pt를 선정 ~200nm로 증착하

였다. 상부전극 형성에는 0.1mm 도트 마스크를 이용하였다. 스퍼터링은 down stream 방식으로 Ar 가스만을 사용하였다. 증착 압력은 10~100 mtorr이며, 기판온도는 실온에서 30, 100, 300°C로 변화시켜 실험하였다. 증착된 박막들은 산소분위기에서 800°C로 10분간 열처리를 하였다. Table. 1과 2는 전극과 박막의 증착 조건을 나타내었으며 Fig. 1은 박막 증착 장비에 관한 개략도를 나타낸 도표이다.

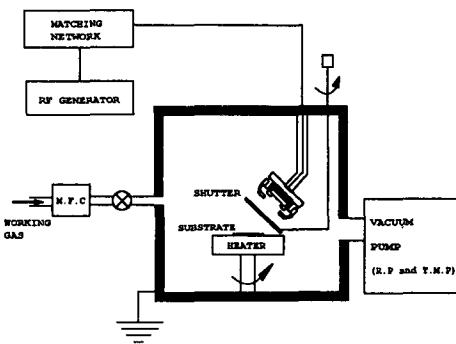


Fig. 1. Schematic diagram of RF magnetron sputtering system

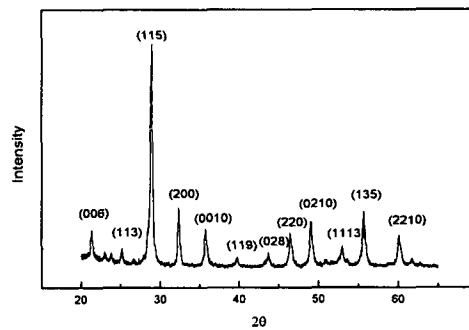


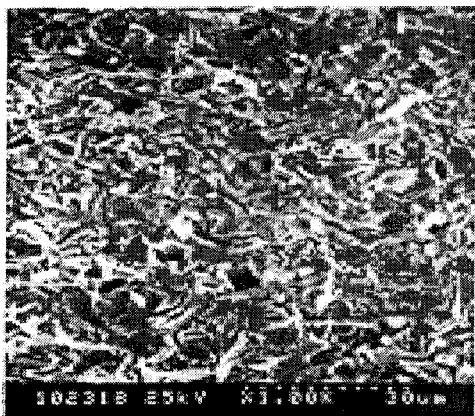
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of SBT target

박막의 표면 결정구조 분석은 Rigaku사의 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하였다. 표면 미세구조 분석은 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy)을 이용하였으며, 타겟과 박막의 조성 및 성분 분석을 위해 Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer (ICP), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), 그리고 Auger Electron Spectroscopy (AES)를 이용하였다. 박막

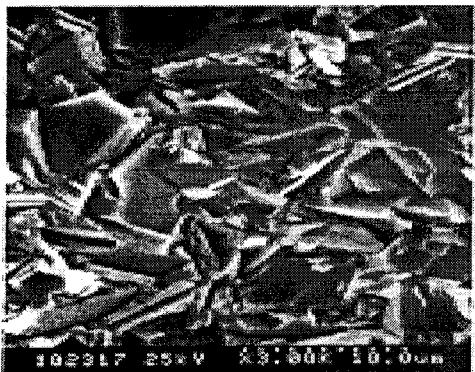
의 polarization-electric field 특성은 Radia nt사의 RT-66A ferroelectric tester로 virt ual ground mode에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 박막 제조에 사용한 타겟의 XRD



(a)



(b)

Fig. 3. SEM images of fractured of SBT target (a) $\times 1000$ and (b) $\times 3000$

패턴이다. XRD 분석 결과 타겟은 (115)의 주 피크와 부수적인 (200), (006) 그리고 (135)의 다양한 피크로 구성되어 있었다. 분리된 피크가 나타나지 않은 것으로 보아 다결정으로 소결되었으며 강한 (115) 피크는 방향성이 없음을 보여준다.¹³⁾ 결정구조는 orthorhombic 구조로 격자상수는 $a=5.5286\text{ \AA}$, $b=5.5266\text{ \AA}$, $c=25.06\text{ \AA}$ 이었으며 이것은 (006), (115),

(200) 피크를 이용하여 계산한 것으로 SBT(orthorhombic)의 격자상수 $a=5.5150\text{ \AA}$, $b=5.529\text{ \AA}$, $c=25.02\text{ \AA}$ 와 큰 차이를 보이지 않았다.[14] Fig. 3은 타겟의 파단면 SEM 사진으로 결정립은 명확하게 보이지 않으나 약간의 기공을 포함하고 있으며 비교적 치밀하게 소결된 것을 알 수 있었다.

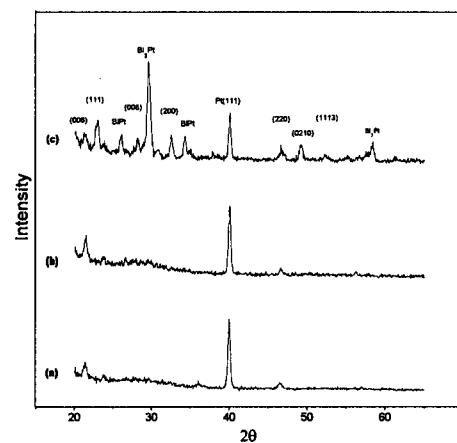


Fig. 4. XRD patterns of SBT films deposited on Pt/SiO₂/Si with annealing temperatures of (a) 600, (b) 700, and (c) 800°C

타겟의 조성은 Sr 1 mole(SrCO₃) , Bi 2. 2 mole(Bi₂O₃), Ta 2 mole(Ta₂O₅)로 분말을 혼합한 것과는 달리 분석 결과 Sr_{0.7}Bi_{2.2}Ta₂O_{9+x}의 조성을 가진 것으로 Sr량이 부족하게 나타났다. 이것은 Ta(2 mole)을 기준으로 하여 산출해낸 ICP-AES 분석 결과이다.

Fig. 4는 Ar을 사용하여 50mtorr 압력에서 기판온도를 30°C로 고정 증착된 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴이다. 열처리 온도는 600, 700, 800°C 였으며 유지시간은 10분이었고 산소 분위기에서 열처리 하였다. SBT 박막의 경우 800°C 이상의 온도에서 결정화가 이루어지는 것으로 보고하고[8] 있으며 본 연구에서도 800°C에서 상형성이 완전히 이루어지는 것으로 나타났다. Fig. 5는 다양한 열처리 후의 박막 표면 사진이다. 600°C와 700°C에서 열처리한 박막의 경우 미세구조가 뚜렷이 관찰되지 않았으나 800°C에서 열처리한 박막에서는 결정립이 뚜렷이 관찰되었다. 증착

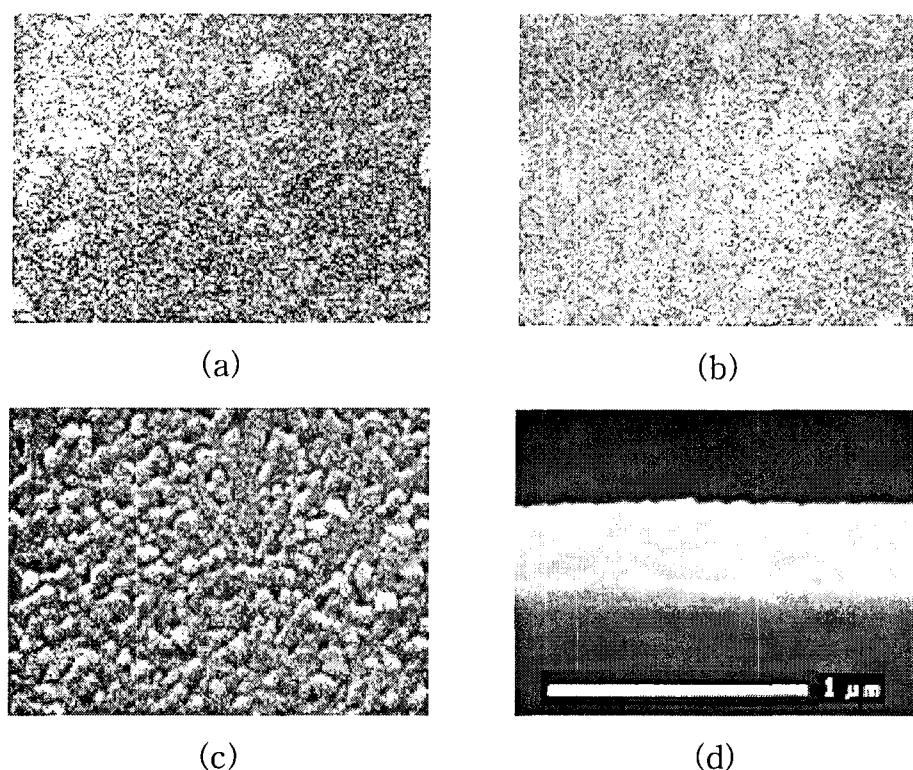


Fig. 5. SEM surface and cross-sectional images of SBT films deposited on Pt/SiO₂/Si with annealing temperatures of (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, and, (d) cross-sectional view of 800°C

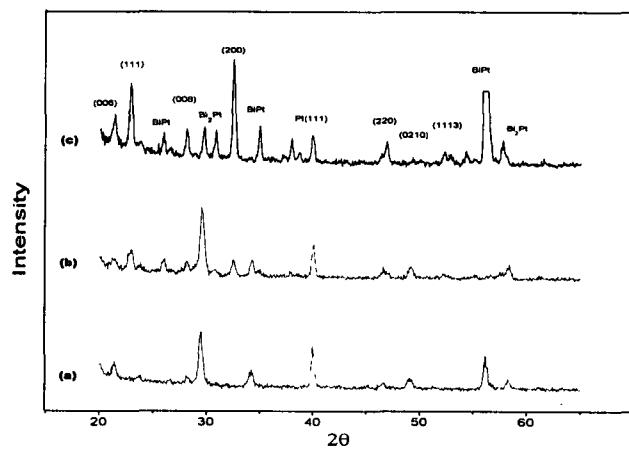


Fig. 6 XRD patterns of SBT films deposited on Pt/SiO₂/Si with gas pressure of (a) 100, (b) 50, and (c) 10 mtorr

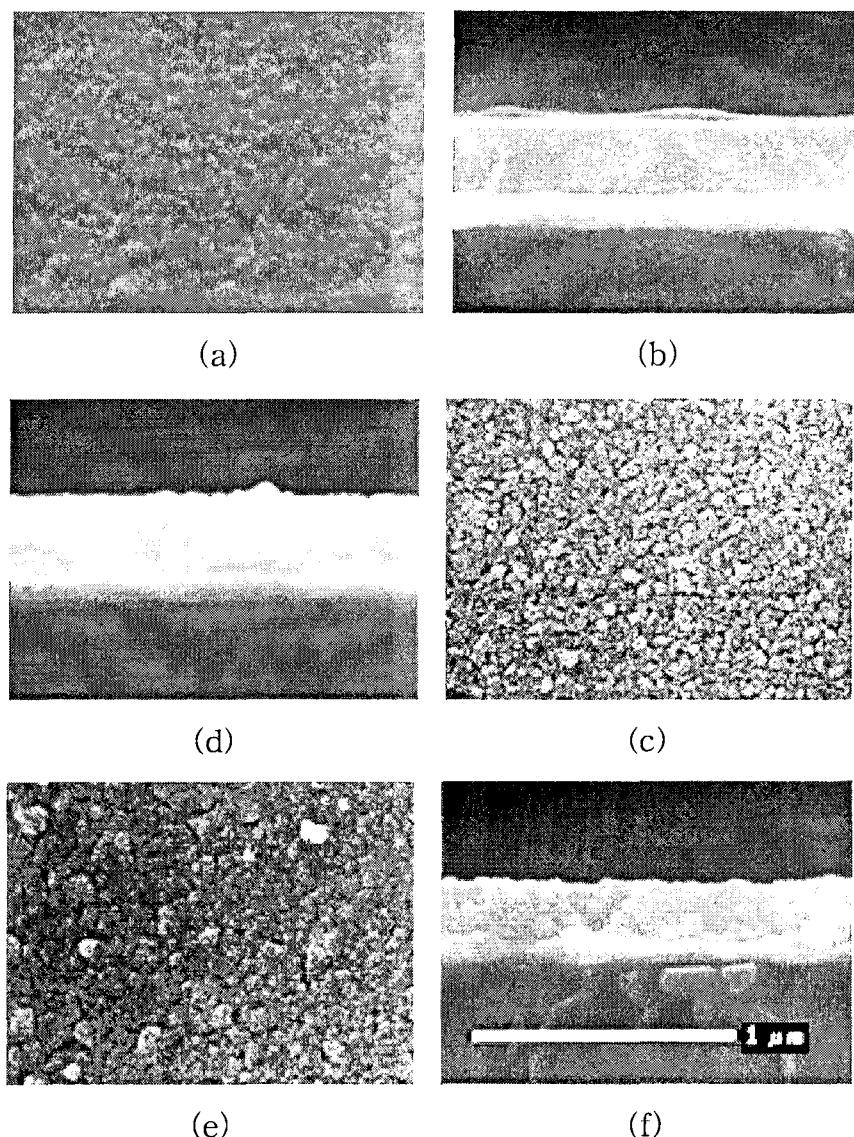


Fig. 7 SEM surface and cross sectional images of SBT films deposited on Pt/SiO₂/Si with gas pressure of (a)(b) 10 mtorr, (c)(d) 50 mtorr, and (e)(f) 100 mtorr

된 박막의 두께는 약 250nm 정도였다.

Fig. 6은 기판온도를 30°C로 고정하고 증착 압력 조건을 10, 50 그리고 100mtorr로 변화 시켜 증착 열처리한 시편의 XRD 패턴이다. 증착 압력이 낮아질수록 다양한 피크를 보여주고 있다. 50mtorr와 100mtorr의 경우 29.8°의 Bi₂Pt 피크가 크게 나타 났으나 증착 압력이 10mtorr인 경우 56° 부근의 BiPt 피크와 SBT (111) 면과 (200)면을 나타내는 피크가

크게 관찰 되었다. T. hase[15]등의 연구에 따르면 (200)면의 XRD 상대 강도가 Sr의 양이 화학양론식에 일치 할 경우 Bi양의 증가에 따라 증가하는 것으로 보고하였다. 본 실험에서는 100mtorr로 증착한 박막에서는 (200) 피크가 나타나지 않았고 50mtorr로 증착한 박막의 I(200)/Imax 값은 0.29 였으며 10mtorr의 경우는 0.23으로 50mtorr로 증착한 박막에서의 강도가 상대적으로 크게 나타났다. 즉 50m

torr에서 증착한 박막의 경우가 Sr의 양이 화학 양론식과 일치하는 쪽으로 가까워지고 Bi의 손실량이 준 것으로 볼 수 있었다. 50mtorr의 압력에서 증착된 박막을 ICP-AES로 분석한 결과 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.6}\text{Ta}_2\text{O}_{9+x}$ 의 조성으로 분석되었다. 타겟의 조성은 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_{9+x}$ 로 10 mtorr에서 증착된 박막에서 SBT (200) 피크가 더 강해지는 것으로 볼 때 다른 박막에 비해 Sr의 양이 화학 양론식에 가까워지는 형태로 증가함을 알 수 있었다. 따라서 타겟과 박막의 상대적인 조성의 차이는 박막 증착 중 각 원소의 스퍼터링율을 차에 기인함을 알 수 있었다. Fig. 7는 박막의 표면과 단면의 SEM 미세구조 사진이다. 10~100mtor로 증착 압력이 증가할수록 박막 표면의 입자 가 다소 커지는 것을 볼 수 있었다. 박막의 두께는 200nm~300nm로 50mtorr의 경우 약 250nm로 증착율이 가장

Electron Spectroscopic)로 분석 한 결과이다. 그럼에서 보는것과 같이 Pt 전극층에서도 Bi가 계속 검출되는 것을 알 수 있었고 이는 XRD 분석 결과 Bi와 Pt가 합성을 형태로 존재함을 뒷받침 하였다. 이러한 Bi-Pt 합성물의 발생은 Fig. 10의 Bi-Pt 이원계 상태도에서 보는 것과 같이 Pt의 양이 극소량이라 할지라도 열처리 온도가 800°C의 고온임에 따라서 Bi-Pt 합성물 발생은 필수 불가결 한 것으로 볼 수 있다. 이는 Fig. 11의 박막의 증착 온도에 따른 XRD 분석 결과에서 볼 수 있는 것이 증착 온도가 10°C에서 300°C로 높아짐에 따라 Bi_2Pt 합성물의 피크가 감소하는 반면 Bi Pt 피크가 점차 증가하는 것을 알 수 있었다. 제기된 원인으로는 Bi의 융점인 300°C 이상에 따라 Bi_2Pt 합성물의 피크가 감소하는 반면 Bi Pt 피크가 점차 증가하는 것을 알 수 있었다.

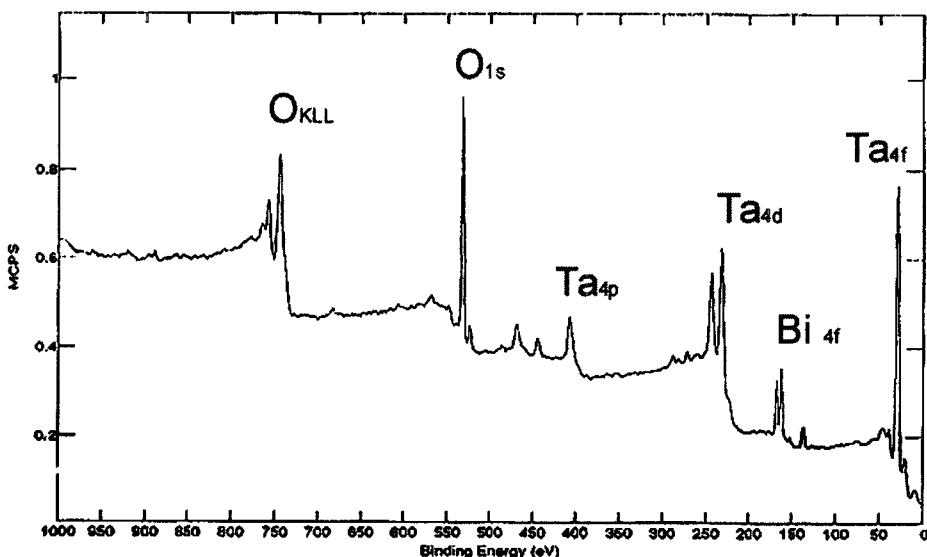


Fig. 8. XPS surface scan of SBT thin film deposited at 50 mtorr on SiO_2/Si

좋음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 50mtorr에서 SiO_2/Si 기판에 증착하여 열처리한 박막의 XPS 표면 분석 결과이다. 박막은 Sr, Bi, Ta와 O로 이루어졌으며 그 밖의 성분은 검출되지 않았다. Fig. 9는 같은 조건에서 Pt/ SiO_2/Si 기판에 증착된 박막을 산소분위기로 열처리하여 AES(Auger

제기된 원인으로는 Bi의 융점인 300°C 이상에서 증착시 이때 일차적으로 생성된 Bi_2Pt 가 열처리 과정을 통한 Bi의 회발에 의해 BiPt 형태로 변화되었다고 추정된다.

Fig. 12는 증착 온도에 따른 박막의 표면 미세구조와 단면 미세구조 사진이다. 증착 온도가 증가함에 따라 결정립이 다소 커짐을 볼 수 있

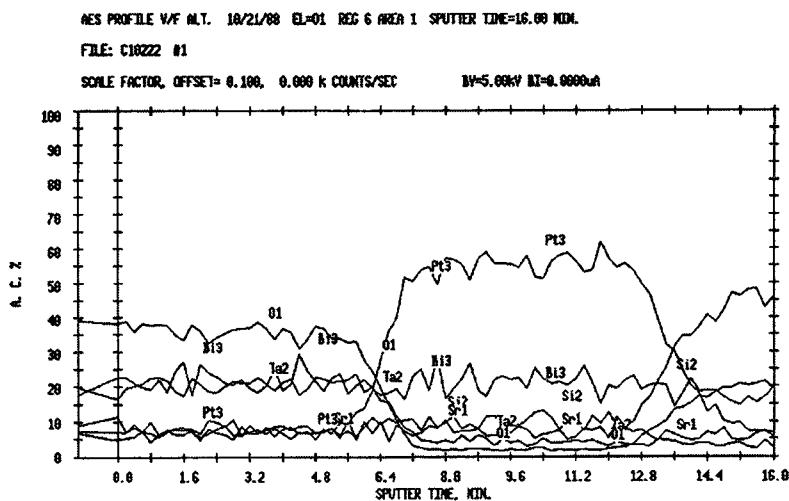


Fig. 9. AES depth profile of the SBT thin film annealed at 800°C for 10min, which was deposited at 50 mtorr on Pt/SiO₂/Si

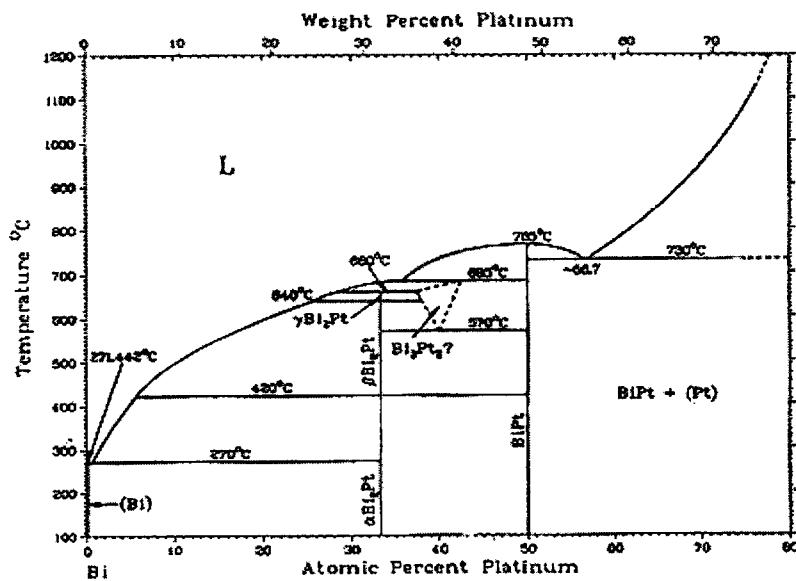


Fig. 10 Equilibrium diagram of Bi-Pt

었고 Sr 과 Bi 양이 달라짐으로 인해 미세구조가 영향을 받는다는 것을 알 수 있었으나 박막 두께에는 큰 변화가 없었다.

박막의 전기적 특성은 RT-66A Ferroelectric tester를 이용하여 polarization-electric field 특성을 조사하였다. Fig. 13에 증착 암

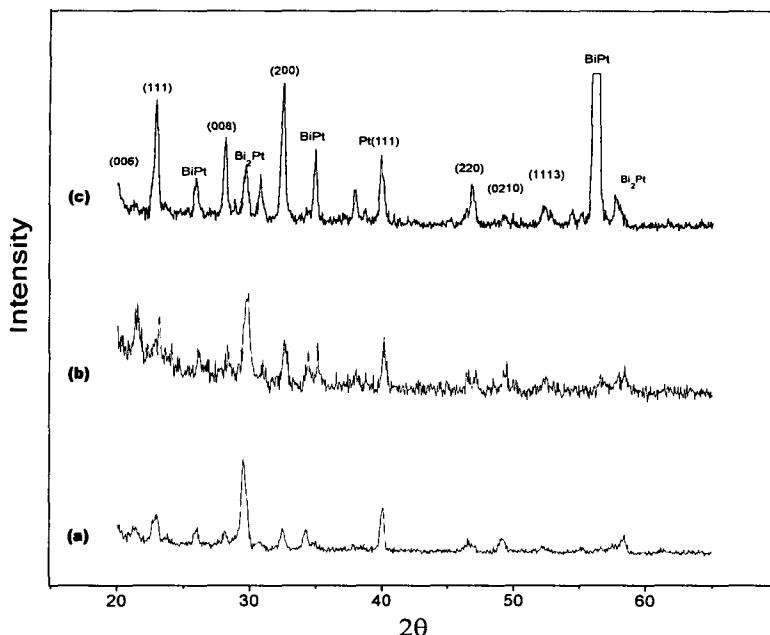


Fig. 11. XRD patterns of SBT films deposited on Pt/SiO₂/Si with substrate temperature of (a) 30, (b) 100, and (c) 300°C

력(a)과 온도(b)에 따른 박막의 P-E 곡선을 나타내었다. 10mtorr와 100mtorr에서 증착한 박막은 분극포화 Ps 값에 큰 차이는 보였지만 잔류분극은 대략 $2.483 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 비슷하게 나타났다. 50mtorr에서 증착한 박막의 잔류분극과 항전계는 $4.826 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 $70.4\text{kV}/\text{cm}$ 로 잔류 분극치는 다른 박막에 비해 상대적으로 크게 나타났다.

후열처리시 Sr이 부족한 조성을 갖는 SBT 박막의 경우에 Bi의 손실이 적고 Bi의 휘발의 감소에 의하여 잔류 분극값이 향상하며 박막에 서의 과잉 Bi 양은 부족한 Sr의 양과 거의 같은 것으로 보고되고 있다.[16,17] K. J. Cho [18] 등은 증착 압력이 낮을 경우 Bi 부족에 의한 pyrochlore 결정구조에 의해 강유전성이 감소 되는것으로 보고하고 있다. 따라서 이러한 증착 압력에 따른 유전분극 이력의 차이는 Sr의 양과 부족한 Sr의 양에 해당하는 과잉 Bi양에 따른 것으로 볼 수 있다.

증착 압력을 50mtorr로 고정하고 증착 온도를 30°C, 100°C, 300°C로 달리하여 증착한 경우 100°C의 온도에서 증착한 시편의 잔류분

극 $2\text{Pr}(\text{Pr}+-\text{Pr}-)$ 은 $20.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, E_c 는 79 kV/cm로 상대적으로 큰 값을 나타내었다 증착 온도에 따른 박막에서의 분극이력의 차이는 Fig. 11의 XRD 결과에서와 같이 박막 증착 및 열처리에 있어 다양한 BiPt 화합물의 생성에 따라 박막내에 Bi의 부족이 나타나고 이것이 강유전성의 저하에 영향을 주는 것으로 볼 수 있었다.

4. 결 론

RF magnetron sputtering 법을 이용하여 다양한 조건에서 박막을 제작하였다. 본 실험을 통해 제작된 타겟의 조성은 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_{2}\text{O}_{9+x}$ 이었고 50mtorr, 30°C의 조건에서 제작된 박막의 조성은 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.6}\text{Ta}_{2}\text{O}_{9+x}$ 로 박막 제작 시 스퍼터링율이 서로 다르며 열처리 중에 Bi가 휘발하거나 BiPt 합성물을 생성하여 이것이 미세구조 및 강유전성에 영향을 미침을 알 수 있었다. 본 실험에서 가장 증착율이 좋은 박막 증착 조건은 50mtorr이고 증착 온도에 따른

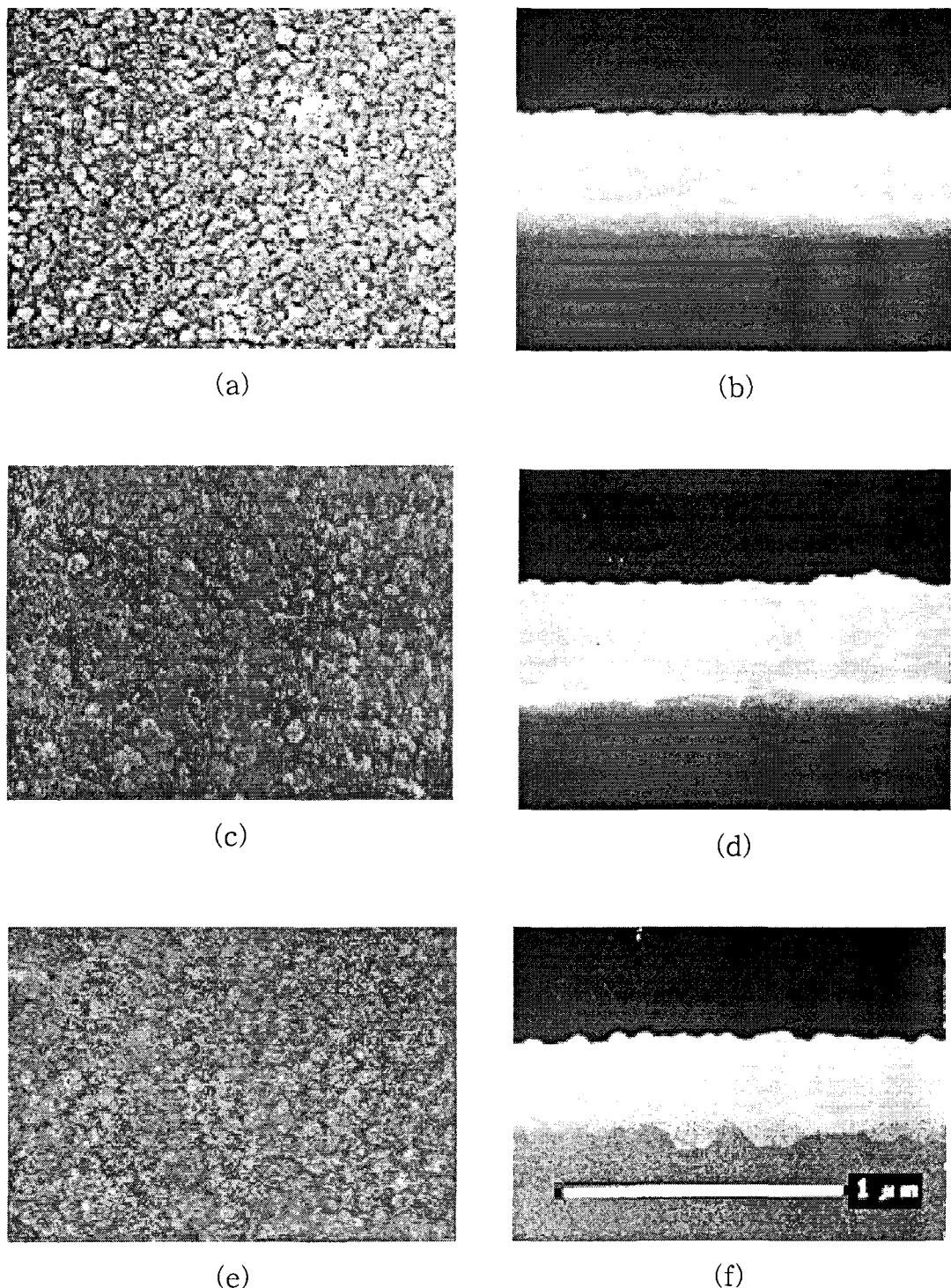


Fig. 12 SEM surface and cross sectional images of SBT films deposited on Pt/SiO₂/Si with substrate temperatures of (a)(b) 30°C, (c)(d) 100°C, and (e)(f) 300°C.

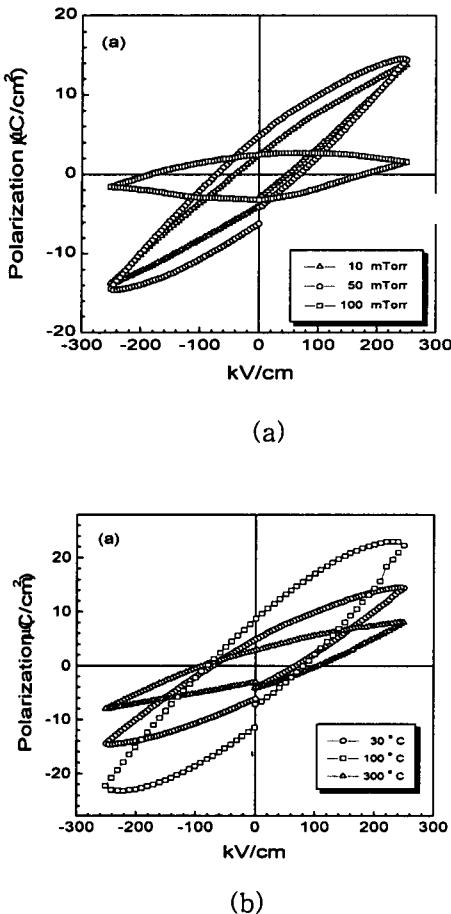


Fig. 13. P-E curve of SBT thin films (a) deposited at 30°C as a function of deposition pressure and (b) deposited at 50 mtorr as a function of deposition temperature.

박막의 두께 변화는 크지 않았다. 중착 압력이 낮아지거나 중착 온도가 증가할 수록 Bi와 Pt의 화합물이 증가하였으며 50mtorr, 100°C 에서 증착된 박막으로부터 2Pr은 $20.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, Ec는 79 kV/cm의 값을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 '98년 정보통신 우수대학의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- S.Zafar, V.Kaushik, P.Laberge, P.Hu, R.E.Jones, and R.L.Hance, "Investigation of hydrogen induced changes in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric films", *J.Appl.Phys.* 82 (9), 1 November (1997)
- J.Im, A.R.Krauss, A.M.Dhote, and D.M.Gruen, "Studies of metallic species and oxygen incorporation during sputter-deposition of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ films, using mass spectroscopy of recoiled ions", *J.Appl.Phys.Lett.*, Vol. 72, No. 20, 18 May (1998)
- J.F.Scott, and C.A.Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories", *Science* 246, 1400 (1989)
- R.E.Jones, J.R.P.Zurcher, B.Jiang, J.Z.Witowski, Y.T.Lii, P.Chu, D.J.Taylor, and S.J.Gillespie, "Electrical Characterization of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Film for Ferroelectric Non-volatile Memory Applications", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 12, 23-31 (1996)
- T.Osaka, S.Ono, A.Sakakibara, and I.Koiwa, IEEE. Trans. Elect., "Structural Defects in $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Film for Ferroelectric Memory", Vol E81 C.No. 4 April.(1998)
- T.Sumi, and Y.Judai, "Ferroelectric Nonvolatile Memory Technology and Its Applications", *Jpn. J.Appl.Phys.*, Vol. 35, 1516-1520 (1996)
- T.Hayashi, T.Hara and H.Takahashi, "Preparation and Dielectric Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin films by Sol-Gel Method", *Jpn. J.Appl.Phys.*, Vol. 36, 5900-5903 (1997).
- I.Koiwa, Y.Okada, J.Mita, A.Hashimoto and Y.Sawada, "Role of Excess Bi in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Film Prepared Using Chemical Liquid Deposition and Sol-Gel Method", *Jpn. J.Appl. Phys.*, Vol. 36, 5904-5907 (1997)

9. J.K.Lee, T.K.Song, T.S.Kim, and H.J.Jung, "Crystal Orientation Dependencies on the Ferroelectric Properties of SrBi₂Ta₂O₉, CaBi₂Ta₂O₉ thin films Fabricated by the RF Magnetron Sputtering Technique", Integrated Ferroelectrics. Vol. 18, 369-376 (1997)
10. C.H.Yang, S.S.Park, and, S.G.Yoon, "Electrical Properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films Deposited by RF Magnetron Sputtering", Integrated Ferroelectrics. Vol. 18, 377-387 (1997)
11. C.A.Paz de Araujo, J.D.Cuchiaro, L.D.McMillan, M.C.Scott and J.F.Scott, "Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes", Nature, Vol. 374, 627-629 (1995)
12. N.J.Seong, S.G.Yoon and S.S.Lee, "Characterization of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films deposited at low temperatures by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition", J. Appl. Phys. Letter., Vol. 71, 81-83 (1997)
13. J.S.Lee, H.H.Kim, H.J.Kwon, and Y.W.Jeong, "Texture control and interfacial structure of SrBi₂Ta₂O₉ thin films on Pt", J. Appl. Phys.
- Lett., Vol. 73, 2, 13 July (1988)
14. C.Bae, J.K.Lee, S.H.Lee, and H.J.Jung, "SrBi₂Ta₂O₉ 박막의 배향성에 미치는 Sr양의 영향", J.Kor. Ceram. Soc., Vol 35, No. 8, 819-826,(1998)
15. T.hase, T.Noguchi, K Amanuma and Y. Miyasaka, "Sr Content Dependence of Ferroelectric Properties in SrBi₂Ta₂O₉ thin films", Integrated Ferroelectrics. 15, 127-135 (1997)
16. T.Atsuki, N. Soyama, T.Yonezawa and K.Ogi, "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method", Jpn. J.Appl. Phys., 34, 5096-5099 (1995)
17. T.Noguchi, T.hase, and Y.Miyasaka, " Analysis of the Dependence of Ferroelectric Properties of Strontium Bismuth Tantalate (SBT) Thin Film on the Composition and Process Temperature", Jpn. J.Appl. Phys., Vol. 35, 4900-4904 (1996)
18. K.J.Cho, J.K.Lee, and H.J.Jung, J.Vac. Techcol., "Microstructure-dependent ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films fabricated by radio frequency magnetron sputtering", A, Vol. 16, No. 3, May/ Jun (1998)