

비 휘발성 기억소자 용 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 강유전체 특성

이남희 · 이은구 · 이종국 · 장우양

조선대학교 재료공학과(BK21 지능재료 개발 및 응용 팀)

Ferroelectric Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films for Non-Volatile Memories

Nam-Hee Lee, Eun-Gu Lee, Jong-Kook Lee and Woo-Yang Jang

Div. Metallurgy and Materials Engineering, Chosun University
(BK21 team for Development of Intelligent Materials and Its Applications)

요 약

Pt/Ti/SiO₂ 전극 위에 강유전체 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 박막을 소결한 target의 Bi₂O₃ 농도를 조절하여 rf magnetron sputtering 법으로 증착하였다. Bi₂O₃ 양이 50% 과잉으로 첨가한 target에서 양호한 이력곡선 특성을 얻을 수 있었다. 증착한 SBT 박막은 650°C에서부터 결정화가 시작되었으나, 700°C 이상 열처리한 시편에서부터 양호한 이력곡선 특성이 관찰되었다. Pt전극의 의존성을 조사하기 위하여 Pt/TiO₂/SiO₂, Pt/SiO₂ 전극도 사용하였다. 세종류 전극의 표면형상에는 매우 현저한 차이가 관찰되었으나 SBT 박막은 전극에 관계 없이 임의의 방위를 갖는 다결정 SBT 박막이 성장하였다. 0.2 μm 두께의 SBT 박막을 750°C에서 열처리한 후 5V에서 측정된 이력곡선의 잔류분극 값(2P_r)과 항전압 값(V_c)은 각각 8 μC/cm²과 1 V였다.

Abstract

Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) thin films on Pt/Ti/SiO₂ electrode were fabricated using a sintered SBT target with various Bi₂O₃ content by rf magnetron sputtering. Good hysteresis loop characteristics were observed in the SBT thin films deposited with 50 mol% excess Bi target. SBT thin films crystallized from 650°C however, good hysteresis loop can be obtained in the film annealed above 700°C. Pt/TiO₂/SiO₂ and Pt/SiO₂ electrodes were also used to investigate the Pt electrode dependence of SBT thin films. SBT thin films showed random oriented polycrystalline structure and similar morphology regardless of electrodes with quite different surface morphology. A 0.2 μm thick SBT film annealed at 750°C exhibited the remanent polarization (2P_r) of 8 μC/cm² and coercive voltage (V_c) of 1 V at an applied voltage of 5 V.

1. 서 론

강유전체는 높은 유전율, 우수한 압전성, 초전성, 강유전성 때문에 bulk ceramics 형태로 초음파진동자, 필터, 압력센서 등에 응용되어 왔다. 최근에는 박막화 기술의 발달로 강유전체를 반도체소자와 결합하여 기억소자와 미세센서 소자에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)} 강유전체 중 대표적인

PZT 박막은 높은 Curie 온도와 큰 잔류분극을 갖고 있어 기억소자용으로 가장 많이 연구되어 왔다. 그러나, 전기전도도가 높고 산소분위기에서 화학적으로 안정하여 가장 많이 사용하고 있는 Pt전극 위에 형성된 PZT는 fatigue, imprint 등의 신뢰성 문제를 가지고 있다. 이러한 문제점들은 전극으로 RuO₂, YBCO, LSCO, IrO₂ 등의 산화물 전극을 사용하거나 La과 같은 donor를 doping하여 어느정도 해결할 수는 있

으나 공정이 복잡하고 누설전류가 증가하는 등 새로운 문제점이 야기되었다.^{3,9)} 이에 반해 Bi-layered perovskite 구조를 갖는 $\text{StBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)는 Pt 전극을 사용하여도 약 10^{12} cycle까지 fatigue가 발생하지 않고, 낮은 항전계 (coercive field), 낮은 누설전류, 양호한 retention 특성을 갖고 있는 것으로 보고되고 있어 가장 활용 가능성이 높은 재료로 주목받고 있다. 이 구조는 TaO_6 octahedron 층과 Bi_2O_3 층으로 이루어져 있다. TaO_6 octahedron은 c-축과 수직방향으로는 연속적으로 연결되어 있으나 c-축 방향으로서는 두 개의 TaO_6 octahedron이 Bi_2O_3 층에 의해 분리되어 있다. 이 Bi_2O_3 층이 산소 공핍 농도를 낮추어 주는 역할을 하여 fatigue 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

한편, 전극으로 가장 많이 사용되고 있는 Pt 전극에 있어서, SiO_2 와 접착력을 증대시키기 위해 사용하고 있는 Ti 접착층은 열처리과정에서 Pt을 통한 Ti 원자의 확산에 의해 Pt 전극의 미세구조와 강유전체 박막의 전기적 특성에 영향 주는 것으로 연구되고 있다.¹¹⁻¹²⁾ Pt/Ti과 Pt/ TiO_2 전극 위에 sol-gel 법으로 증착한 SBT 박막의 연구 결과에 의하면 TiO_2 전극의 경우 Ti의 확산을 억제하여 Pt 표면의 거칠음이 감소되었고 잔류분극도 증가한 것으로 보고되었다.¹³⁾ 그러나, 증착조건과 기판의 구조에 민감한 sputtering 법으로 증착한 SBT 박막을 다양한 Pt 전극 위에 증착한 연구 결과는 극히 드물다. 따라서, 본 연구에서는 sputtering 법으로 SBT 박막을 Pt/Ti/ SiO_2 , Pt/ TiO_2 / SiO_2 , Pt/ SiO_2 전극 위에 제작하여 Pt전극과 박막의 미세구조 및 전기적특성의 관계를 조사하였다.

SBT 박막의 증착기술에 관한 연구는 대부분 sol-gel⁹⁾이나, metalorganic deposition (MOD),^{14,15)} chemical vapor deposition(MOCVD)¹⁶⁾ 방법이 주를 이루고 있으며 최근에서야 물리적 방법인 pulsed laser ablation¹⁷⁾과 rf sputtering¹⁸⁾에 의한 방법으로 박막을 연구하기 시작하였다. Sputtering 방법은 높은 증착율과 넓은 면적에 균일한 두께로 쉽게 증착할 수 있다. 그러나, Bi_2O_3 산화막의 높은 휘발성으로 인하여 박막내의 Bi 양이 증착 압력이나 Ar과 O_2 의 비율 등에 매우 민감하게 변하므로 박막의 조성 조절이 어려운 단점이 있다. 따라서, Bi 손실을 보상하기 위하여 target에 과량의 Bi를 첨가하거나 금속 Bi을 co-

sputtering 방법, Bi_2O_3 산화막층을 삽입하는 방법 등이 연구되었다.^{19,20)} 따라서, 본 논문에서는 target의 Bi 조성을 20~50% 과잉으로 변화하여 제작하였으며 증착 후 열처리온도 변화에 따른 SBT 박막의 특성을 조사하였다. 또한, Pt/Ti/ SiO_2 , Pt/ TiO_2 / SiO_2 , Pt/ SiO_2 전극 위에 박막을 제작하여 Pt전극의 영향도 조사하였다.

2. 실험방법

SBT target은 SrCO_3 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 분말을 사용하였으며 Sr의 부족을 보상하기 위하여 20% 과잉으로 첨가하였고, Bi의 부족을 보상하기 위하여 20~50% 과잉으로 target을 제조하였다. 1000°C 에서 하소한 후에 2 inch의 크기로 성형하여 사용하였다. SBT 타겟과 기판 간의 거리는 5 cm였고, 초기 진공도는 1×10^{-7} torr까지 조절하였고 증착시 O_2 : Ar 비를 1:1로 하였다. 또한, 100 W rf power로 증착한 후, 산소 분위기에서 $650\sim 900^\circ\text{C}$ 까지 변화시키면서 1시간 동안 열처리하였다. 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

Pt 전극의 영향을 관찰하기 위해 Pt/Ti/ SiO_2 , Pt/ TiO_2 / SiO_2 , Pt/ SiO_2 를 사용하였고 SBT 박막을 증착하기 전에 공기 중에서 700°C 에서 10분간 열처리하였다. Pt과 Ti를 dc magnetron sputtering 방법으로 증착시켰으며 두께는 각각 150 nm, 50 nm이었다. Pt/ TiO_2 / SiO_2 전극의 경우 Pt을 증착하기 전에 700°C 에서 10분간 공기 중에서 열처리하였다.

전극과 SBT 박막의 결정구조를 Cu-K α radiation과

Table 1. Sputtering Conditions of SBT Thin Film Preparation

Target Composition	$\text{Sr}_{1.2}\text{Bi}_{3.0}\text{Ta}_2\text{O}_9$
Target Diameter	5 cm
Target-Substrate Distance	5 cm
Base Pressure	1×10^{-7} Torr
Sputtering Pressure	2×10^{-4} Torr
RF Power	100 kW
Sputtering Gas (Ar : O_2)	1 : 1
Deposition Time	10 min
Substrate Temperature	200°C
Film Composition	$\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{1.9}\text{Ta}_2\text{O}_{8.6}$

Ni 필터를 사용한 X-ray diffraction(XRD) 법으로 조사하였으며 scanning electron microscope(SEM)로 박막의 표면형상, 미세구조 및 두께를 확인하였다. 박막의 조성은 Cameca사의 electron probe micro-analysis(EPMA)로 분석하였다. 또한, 전기적 특성을 확인하기 위하여 상부 Pt 전극을 shadow mask를 사용하여 상온에서 sputtering으로 400 μm의 직경과 100 nm의 두께로 증착하였다. 상부전극을 증착한 후 700°C에서 산소분위기로 10분간 열처리한 후 측정하였다. Polarization-voltage(P-V) 이력곡선은 Radiant사의 RT66A ferroelectric tester로 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

과잉으로 첨가한 Bi₂O₃ 양의 변화에 따른 target과 박막의 조성을 EPMA로 측정하였으며 Table 2에 결과를 나타내었다. Ta의 양을 2.0으로 하였을 때 Sr과 Bi 양을 계산하였으며 Bi 양이 증가될수록 SBT 박막 내의 Sr 양은 거의 변화가 없었으나 Bi 양은 약간씩 증가하였다. Bi₂O₃ 양을 50% 과잉으로 첨가한 SrBi₃Ta₂O₉ target에서 양호한 이력곡선을 얻을 수 있었으며, Pt/Ti/SiO₂ 전극 위에 증착 후 열처리온도 변화에 따른 SBT 박막과 target의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 650°C에서 열처리한 시편에서 Bi layer 구조 형성을 나타내는 SBT 주 피크인 (115)와 (200) 피크가 나타나기 시작하였으며 온도가 증가할수록 피크의 크기가 증가하였고 폭도 날카로워진 것으로 보아 결정화가 진행되는 것을 알 수 있다.

SBT 박막의 열처리온도의 변화에 따른 (200) 우선 방위의 정도 ($R_{(200)}$)를 기존 연구결과와⁽³⁾ 비교하기 위하여 아래의 식 (1)에 의해 계산하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

$$R(200) = \frac{[I(200)/I(115)]F}{[I(200)/I(115)]P} - 1 \quad (1)$$

Table 2. Targets and Films Composition measured by EPMA

Powder	Target	Films
Sr _{1.2} Bi _{2.4} Ta ₂ O ₉	Sr _{1.1} Bi _{2.2} Ta ₂ O _{9.4}	Sr _{0.8} Bi _{1.3} Ta ₂ O _{7.8}
Sr _{1.2} Bi _{2.7} Ta ₂ O ₉	Sr _{1.1} Bi _{2.4} Ta ₂ O _{9.6}	Sr _{0.7} Bi _{1.6} Ta ₂ O _{8.1}
Sr _{1.2} Bi _{3.0} Ta ₂ O ₉	Sr _{1.0} Bi _{2.6} Ta ₂ O _{9.9}	Sr _{0.7} Bi _{1.9} Ta ₂ O _{8.6}

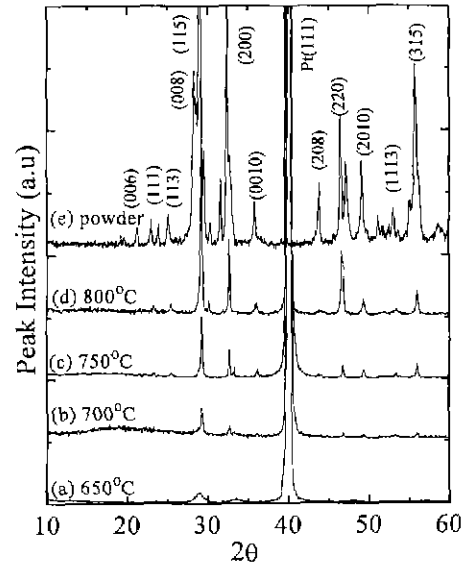


Fig. 1. XRD patterns of target and SBT thin films annealed at various temperature.

여기서 $I(200)$ 과 $I(115)$ 은 (200)면과 (115)면의 intensity를 나타내며, F 와 P 는 각각 박막과 분말을 나타내며 분말의 $[I(200)/I(115)]P$ 값은 0.39를 사용하였다. Fig. 2를 보면 전반적으로는 임의의 방위를 갖는 다결정 박막을 나타내고 있으나, 저온에서 열처리한 시편은 c -축 배향을 보이거나 온도가 증가할수록 (200)면이 증가하였고 850°C 이상이 되면 다시 c -축

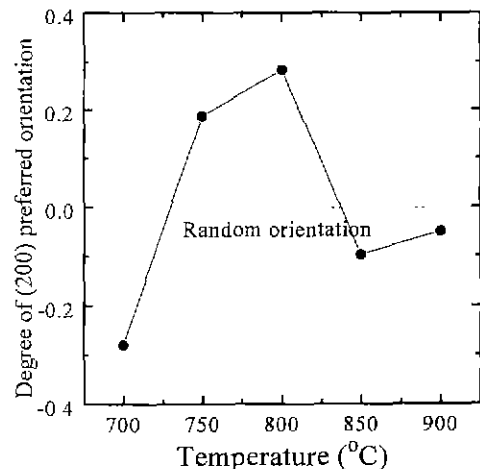


Fig. 2. The degree of (200) preferred orientation of SBT thin films as a function of annealing temperature.

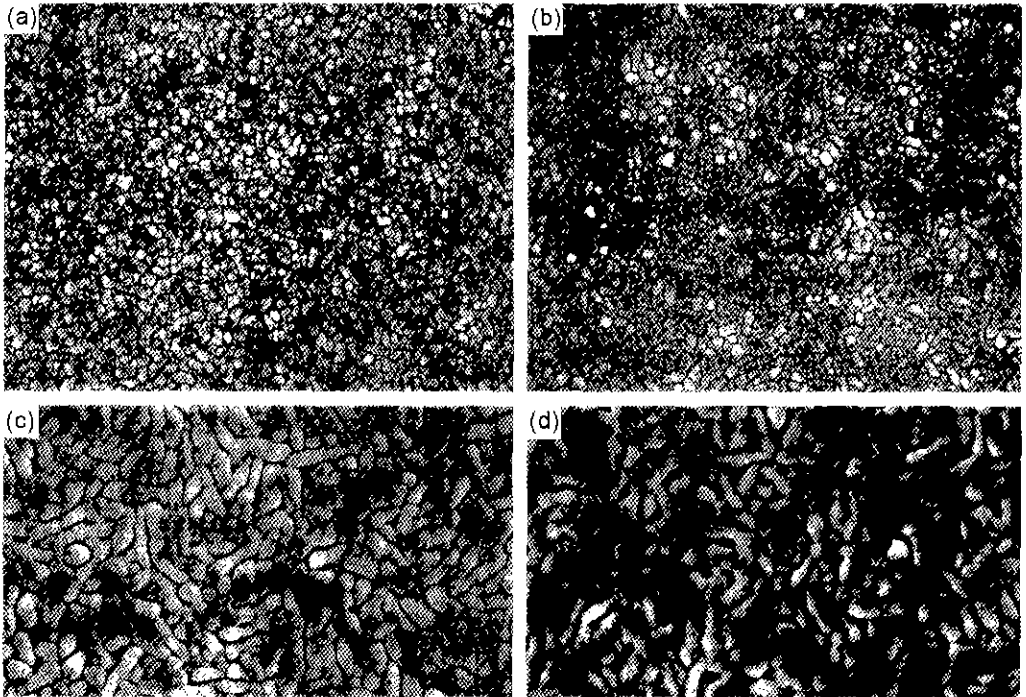


Fig. 3. SEM surface images of SBT thin films annealed at (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C, and (d) 800°C.

배향을 하였다. SBT 박막의 경우 a-b plane이 분극 방향이며 c-축 방향으로 Bi₂O₃ 층에 의해 분극이 방해받으므로 같은 미세구조를 갖는 경우 a-b plane의 배향 성분이 많을수록 분극 값이 증가될 것으로 예상된다.

SBT 박막의 경우 결정 우선방위 외에도 미세구조가 강유전체 특성에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. Fig. 3에 SEM으로 관찰한 Pt/Ti/SiO₂ 전극 위에 증착한 SBT 박막의 표면형상을 나타내었다. 650°C에서 열처리한 시편에서는 등방형의 작은 입자 형태를 관찰할 수 있다. 700°C에서 열처리한 시편에서는 SBT 결정성장이 이방성으로 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 750°C에서 열처리한 시편은 장축이 단축보다 3배 이상 긴 벌레모양 형태의 전형적인 SBT 박막의 결정립 형태를 보여주고 있다. 800°C에서 열처리한 시편은 결정성장이 일어나서 장축의 결정립이 서로 맞닿아 있었으며 900°C에서 열처리한 시편도 큰 차이가 없었으나 기공으로 보이는 검은 부분이 약간 감소하는 것으로 관찰되었다.

열처리온도 변화에 따른 SBT 박막의 P-V 이력곡

선 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 700°C 이상에서 열처리한 시편에서 이력곡선 특성을 측정할 수 있었으며 열처리온도가 증가할수록 분극 값은 증가하였다. 이력곡선 특성을 Fig. 2의 우선방위 결과와 Fig. 3의 표면형상 구조와 비교하여 보면 열처리온도가 증가

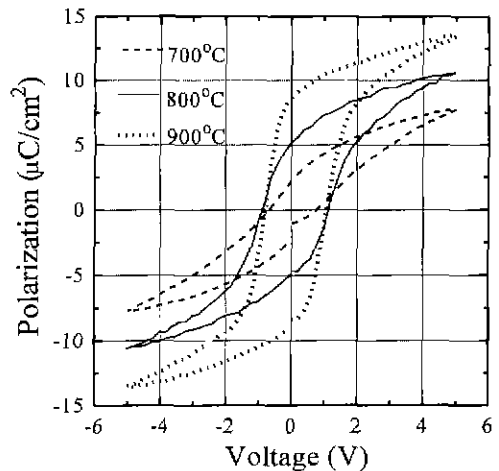


Fig. 4. P-V hysteresis loops of SBT thin films as a function of annealing temperature.

할수록 분극값이 증가한 것은 우선방위의 변화보다는 조밀한 결정구조를 하고 있기 때문으로 판단된다.

SBT 박막의 Pt 전극 의존성을 관찰하기 위하여 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, Pt/SiO_2 전극 위에 SBT 박막을 증착하였고 전극과 SBT박막의 표면형상과 이력곡선 특성을 조사하였다. 세가지 Pt 전극의 표면형상을 SEM으로 관찰하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Pt/SiO_2 과 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 전극의 경우 700°C 열처리 과정에서 Pt의 결정성장이 크게 일어났으나 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2$ 전극은 매우 조밀한 결정립으로 이루어진 것으로 판

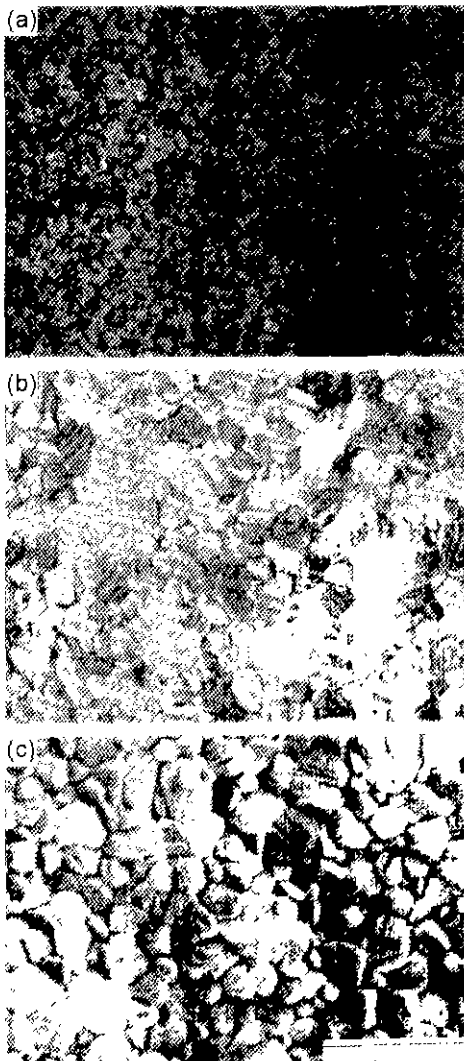


Fig. 5. SEM surface images of (a) $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2$, (b) $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, and (c) Pt/SiO_2 electrodes annealed at 700°C for 10 min in air.

찰되었다. 이는 Pt 전극의 입체를 통한 Ti 원자의 확산에 의해 Pt 입체에 TiO_2 가 생성되었고 생성된 TiO_2 가 Pt의 결정성장을 억제하였기 때문으로 판단된다. Pt/SiO_2 전극의 경우 900°C 열처리 후에도 백금의 peeling 현상이 나타나지 않았으며 tape를 이용한 접착력 시험 결과도 매우 양호하였다.

Fig. 6에 세 종류의 전극 위에 증착한 SBT 박막을 750°C 에서 열처리한 후 측정된 P-V 이력곡선 특성을 나타내었다. 전극의 종류에 관계없이 매우 양호한 이력곡선 특성을 보여주고 있으며 잔류분극 값($2P_r$)과 항전압 값(V_p)이 각각 $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 1 V 정도로 다른 연구 결과와 유사한 값이었다.

$\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, Pt/SiO_2 전극 위에 증착한 SBT 박막을 750°C 에서 열처리한 시편의 우선방위는 Fig. 1(c)와 유사하였다. 즉, 본 실험의 SBT 박막은 Pt 전극에 관계없이 임의의 방위를 갖는 다결정 구조로 성장하였다. $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, Pt/SiO_2 전극 위에 증착한 SBT 박막을 750°C 에서 열처리한 후 측정된 표면형상을 SEM으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 7 나타내었다. Pt 전극에 관계없이 결정립의 모양이 장축이 단축보다 3배 이상 긴 형태로 관찰되었으며 Bi 양이 적을 때 관찰되는¹⁹⁾ pyrochlore 상은 관찰되지 않았다. Fig. 7의 결과를 Fig. 3(c)의 표면형상과 비교하여 보면 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2$ 전극 위의 박막이 다른 박막보다 기공이 약간 적은 것을 볼 수 있는데 이는 Pt 전극의 결정립 크기가 작아서 상대적으로 표면이 매끄러워

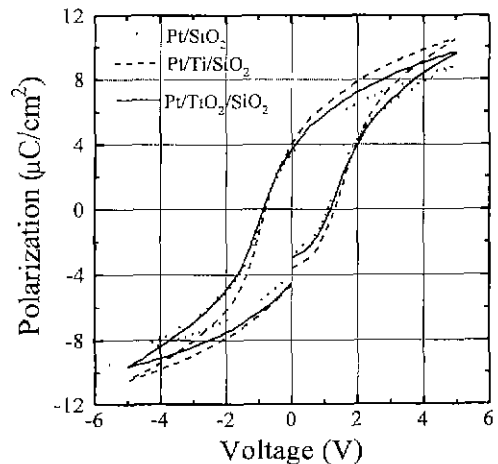


Fig. 6. P-V hysteresis loops of SBT thin films annealed at 750°C on three different Pt electrodes.

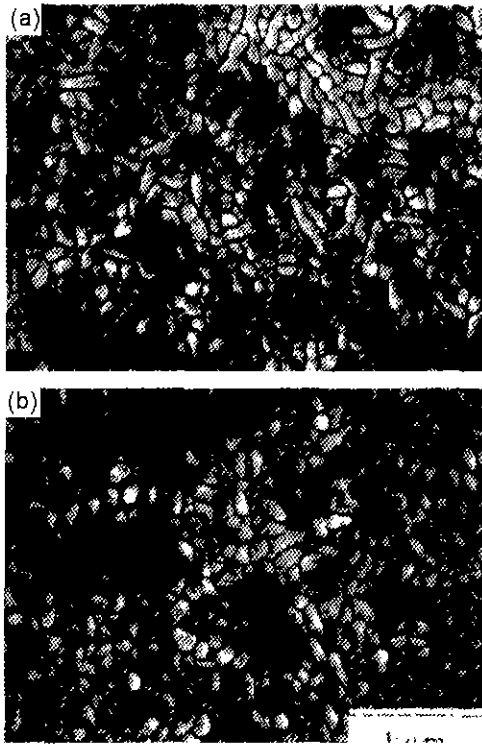


Fig. 7. SEM surface images of SBT thin films annealed at 750°C on (a) Pt/TiO₂/SiO₂ and (b) Pt/SiO₂ electrodes.

치밀한 구조의 SBT 박막이 성장된 것으로 판단된다. 이러한 차이로 인하여 Pt/Ti/SiO₂ 전극 위에 증착한 박막의 이력곡선 특성이 다른 전극 위의 것보다 약간 양호한 것으로 생각된다. 그러나, 전반적으로 Pt 전극의 표면형상에는 큰 차이가 관찰되었으나 전극 위에 증착된 SBT 박막은 전극에 관계없이 유사한 결정구조, 표면형상 및 이력곡선 특성을 하고 있었다.

4. 결 론

Sputtering 방법에 의해서 Bi₂O₃ 양을 50% 과잉으로 첨가한 SrBi₃Ta₂O₉ target에서 양호한 이력곡선 특성을 얻을 수 있었다. 650°C에서 열처리한 시편에서 결정화가 시작하였으며 700°C에서 열처리한 시편에서부터 양호한 이력곡선 특성을 측정할 수 있었다. Pt/Ti/SiO₂, Pt/TiO₂/SiO₂, Pt/SiO₂ 전극의 경우 표면형상에는 매우 현저한 차이가 관찰되었으나 그 위에 성장한 SBT 박막은 전극에 관계없이 임의의 방향을 갖는 다결정 박막으로 성장하였고 750°C에서

열처리한 후 측정된 잔류분극 값(2P_r)과 항전압 값(V_c)이 각각 8 μC/cm²과 1 V로 측정되었다. 이러한 결과로부터 SBT 박막의 결정성장은 전극보다는 다른 증착 조건에 의해 지배적으로 영향을 받으며, 박막의 Bi₁ 양에 의해 결정성장과 전기적특성이 좌우된다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1998년 학술진흥재단 과학기술기초중점연구지원 반도체연구(과제번호, 1998-016-E00107)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Scott, J. D. and Araujo, C. A., *Science*, **246**, 1400 (1989).
- 2) Moazzami, R., Maniar, P. D., Jones, R. E., Campbell, Jr. A. C., and Mogab, C. J., IEDM Tech. Dig. (IEEE, New York, 1992) p. 973.
- 3) Dimos, D., Al-shareef, H. N., Warren, W. L. and Tuttle, B. A., *J. Appl. Phys.*, **80**, 1682 (1996).
- 4) Amanuma, K., Hase, T. and Miyasaka, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5211 (1994).
- 5) Maiwa, H., Ichinose, N. and Okazaki, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5240 (1994).
- 6) Desu, S. B. and Li, T., *Mater. Sci. Eng.*, **B34**, L4 (1995).
- 7) Desu, S. B. and Vijay, D. P., *Mater. Sci. Eng.*, **B32**, 83 (1995).
- 8) Paz de Araujo, C. A., Cuchiaro, J. D., Memilian, L. D., Scott, M. C. and Scott, J. F. *Nature*, **374**, 627 (1995).
- 9) Koiwa, I., Okada, Y., Mita, J., Hashimoto, A. and Sawada, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5904 (1997).
- 10) Aurivillius, B., *Arki. Kemi.*, **1**, 463 (1949).
- 11) Lu, C. H. and Fang, B. K., *J. Mater. Res.*, **12**, 2104 (1997).
- 12) Lee, E. G., Park, J. S., Lee, J. G., *Thin Solid Films*, **312**, 228 (1998).
- 13) Kweon, S. Y., Yeom, S. J., Kim, N. J., Sun, H. J., Yu, Y. S. and Lee, S. K., *J. Kor. Phys. Soc.*, **35**, S110 (1999).
- 14) Chen, T.-C., Li, T., Zhang, X. and Desu, S. B., *J. Mater. Res.*, **12**, 1569 (1997).

- 15) Chen, T.-C., Li, T., Zhang, X. and Desu, S. B., *J. Mater. Res.*, **12**, 2165 (1997).
- 16) Zhu, Y., Desu, S. B., Li, T., Ramanathan, S. and Nagata, M., *J. Mater. Res.*, **12**, 783 (1997).
- 17) Dat, R., Lee, J.-K., Auciello, O. and Kingon, A. I., *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **14**, 900 (1996).
- 18) Tsai, H.-M., Lin, P. and Tseng, T.-Y., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1787 (1998).
- 19) Yang, C. H. and Yoon, S. G., *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**, 472 (1998).
- 20) Park, Y. B., Lee, J. K., Jung, H. J. and Park, J. W., *J. Mater. Res.*, **14**, 2986 (1999).