

Electrical Properties of SBT Capacitors with Top Electrodes

曹春男* · 吳容喆** · 金鎮士*** · 鄭一亨[§] · 申喆基^{§§} · 崔雲植^{§§§} · 金忠熾[#] · 李準雄^{##}
 (Choon-Nam Cho · Yong-Cheol Oh · Jin-Sa Kim · Il-Hyung Jung · Cheol-Gi Shin · Woon-Shik Chol · Chung-Hyeok Kim · Joon-Ung Lee)

Abstract - The A Sr_{0.7}Bi_{2.6}Ta₂O₉(SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO₂/SiO₂/Si) using a RF magnetron sputtering method. The electrical properties of SBT capacitors with top electrodes were studied. In the XRD pattern, the SBT thin films in all annealing temperatures had (105) orientation. In the SEM images, Bi-layered perovskite phase was crystallized at 750°C and grains largely grew in oxygen annealing atmosphere. The electrical properties of SBT capacitor with top electrodes represent a favorable properties in Pt electrode. The maximum remanent polarization and the coercive electric field with Pt electrode are 12.40C/cm² and 30kV/cm, respectively. The dielectric constant and leakage current density with Pt electrode is 340 and 6.8110⁻¹⁰ A/cm², respectively.

Key Words : RF sputter, top electrodes, remanent polarization, coercive electric field, dielectric constant

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] FRAM용 강유전체 박막재료로 가장 널리 연구된 재료는 PZT계 재료이며 PZT 박막은 유전율이 높고 항전력이 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 가지고 있으나 동시에 누설전류가 크고 절연 파괴전압이 낮으며 잔류분극이 방치 시간 및 스위칭 횟수에 따라 감소하는 시효(aging)와 피로(fatigue) 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다.[2,3] 그러나 PZT 박막의 실제 응용시 최대의 문제가 되는 피로 현상을 크게 개선한 비스무스계열의 SBT 박막은 피로(fatigue) 뿐만 아니라 신뢰성(imprint), 저장기간(retention), 누설전류(leakage current) 등의 특성에서도 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있으며[4,5] 또한, 복합산화물인 SBT 강유전체 박막은 PZT 강유전체 박막에 비해 피로 특성이 10⁹ cycle 이상, 누설전류가 10⁻⁸[A/cm²]로 극히 우수하게 보고되고 있다.[6,7]

그러므로 이러한 특성을 이용하여 SBT 커패시터로 응용한다면 정보통신기기의 응용뿐만 아니라 아날로그 신호를 측정 및 병렬처리하는 신경회로망 소자의 구현에도 적용이 가능할 것이다. 본 연구에서는 비교적 안정성과 재현성이 우수한 RF마크네트론 스퍼터링 방법으로 SBT박막을 제조한 후 다양한 상부전극에 따른 SBT 커패시터의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 SrCO₃(99.999%), Bi₂CO₃(99.9%), Ta₂O₅ (99.99%) 등의 시료를 사용하였으며, 1000°C에서 2시간동안 하소하여, 1100°C에서 1시간동안 소결하였다.

표 1 SBT박막의 스퍼터링 조건
 Table 1 Sputtering condition of SBT thin films

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	650~800°C
Ar : O ₂	1 : 1
annealing time	30[min]

* 正會員 : 光云大 電氣工學科 碩士課程
 ** 正會員 : 光云大 電氣工學科 碩士課程
 *** 正會員 : 光云大 電氣工學科 工博
 § 正會員 : 光云大 電氣工學科 碩士課程
 §§ 正會員 : 光云大 電氣工學科 工博
 §§§ 正會員 : 大佛大 電氣工學科 工博·教授
 # 正會員 : 光云大 電氣工學科 工博·教授
 ## 正會員 : 光云大 電氣工學科 工博·教授
 接受日字 : 2003年 7月 16日
 最終完了 : 2003年 11月 27日

Sr_{0.7}Bi_{2.6}Ta₂O₉(SBT) 박막을 증착하기 위하여 기판은 Pt/TiO₂/ SiO₂/Si를 사용하였으며 표 1과 같은 조건으로 증착하였다. 증착된 박막은 질소와 아르곤 그리고 산소 분위기에서 각각 열처리하였으며, α-step으로 측정된 최종 박막의 두께는 약 300[nm] 였다. 상부전극은 SBT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 직경이 0.1[mm]인 mask를 이용하여 SBT 박막 위에 상부전극 Pt, Au, Al, Cu를 증착한 후 열처리한 온도와 같은 온도로 산소분위기에서 다시 열처리하였다. 이렇게 제조된 박막의 유전특성은 HP 4192A impedance analyzer로 측정하였으며, 박막의 누설전류 밀도(leakage current density)는 HP4155A semiconductor parameter analyzer를 이용하여 0.2[V]씩 전압을 증가시키면서 측정하였다. 또한 강유전특성인 P-E(Polarization-electric field) 이력곡선 및 피로특성은 Radiant 사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SBT 박막의 구조적 특성

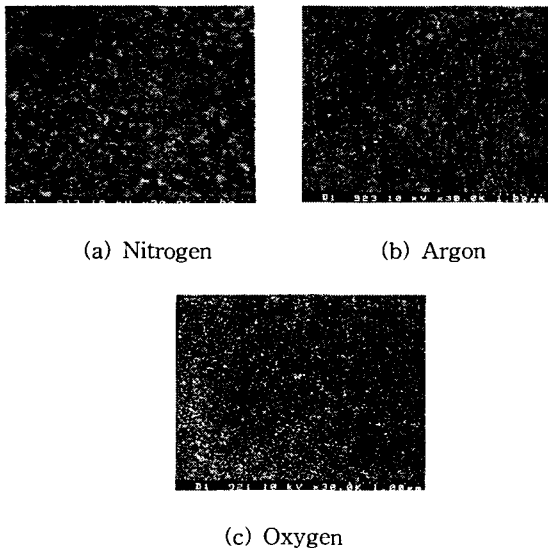


그림 1 다양한 열처리분위기에 따른 SBT 커패시터의 SEM 사진

Fig. 1 SEM photographs of SBT capacitors with various annealing atmosphere

그림 1은 결정립의 구조와 표면상태등을 알아보기 위하여 열처리 온도 750℃의 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 박막의 미세구조를 나타내었다. 질소분위기에서 열처리한 박막은 매우 미세한 입자를 보이고 있으며 아르곤 분위기에서 열처리한 박막은 질소분위기에서 보다 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알수 있다. 또한 산소분위기에서 열처리한 경우 결정립의 크기가 매우 뚜렷해지고 평균입자크기가 더욱 균일하게 성장함을 관찰할수 있었다.

그림 2는 SBT 박막의 결정구조 및 배향성을 알아보기 위하여 기판온도 400℃에서 증착한후, 열처리 온도 750℃의 다양한 열처리 분위기에서 열처리한 SBT 박막의 x-ray 회절모양이다. 그림으로부터 모든 분위기에서 (105)(0010)(212)피

크가 관찰되었으며 산소분위기에서 열처리한 박막에서 강유전체 피크인 (105)피크가 가장 크게 증가함을 볼수 있었다.

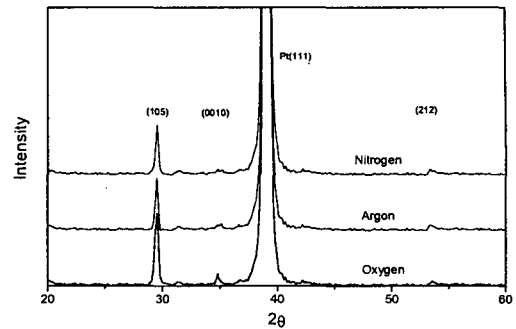


그림 2 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 x-ray 회절모양

Fig 2 X-ray patterns of SBT capacitors with various annealing atmosphere

따라서, 다양한 열처리 분위기에서 가장 우수한 특성을 나타낸 산소분위기에서 650℃~800℃까지 온도를 증가하면서 열처리한 SBT 박막의 구조적 특성을 관찰하였다.

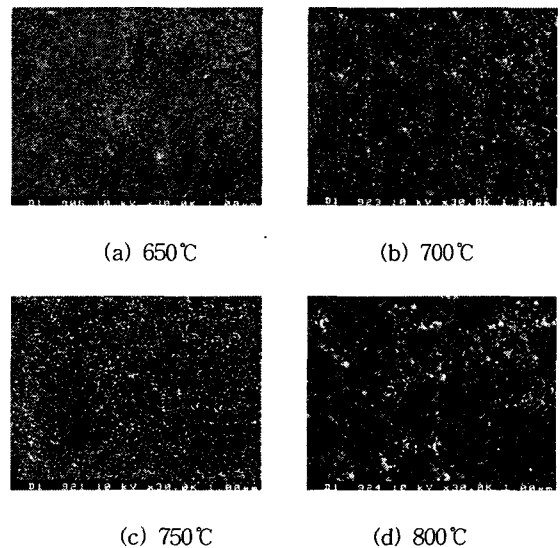


그림 3 산소분위기에서 다양한 열처리온도에 따른 SBT 커패시터의 SEM 사진

Fig. 3 SEM photographs of SBT capacitors with various annealing temperature in oxygen atmosphere

그림 3는 산소분위기에서의 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 그림에서 볼수 있는 것처럼 모든 시편이 매우 미세하고 치밀한 결정립(grain)을 이루고 있다. 열처리 온도가 증가되면서 결정립의 크기가 더욱 뚜렷하게 증가됨을 알수 있으며, 열처리 온도 750℃에서 결정립이 가장 치밀하게 성장됨을 관찰할수 있었다. 또한 800℃에서 열처리한 시편의 경우 평균입자크기와 기공율이 동시에 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 입자들 사이에 함께 존재하고

있던 미세한 입자들이 점차 사라지면서 평균입자 크기와 기공율이 조금씩 증가하는 것으로 생각된다.[8]

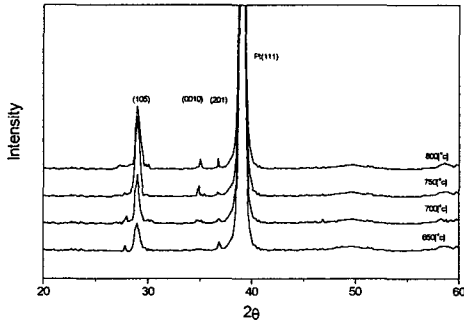
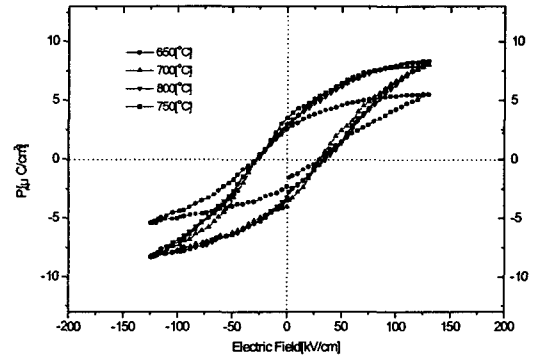


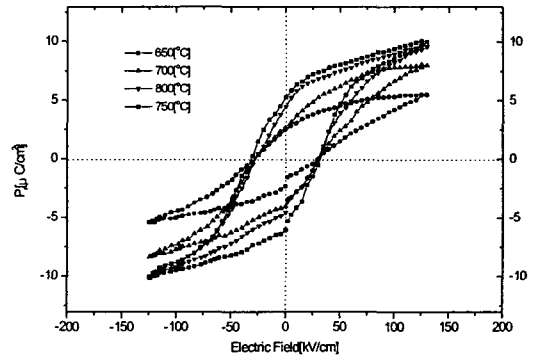
그림 4 산소분위기에서 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 x-ray 회절모양

Fig. 4 X-ray patterns of SBT capacitors with various annealing temperature in oxygen atmosphere

산소분위기에서 열처리 온도에 따른 결정구조 및 배향성을 알아보기 위하여 XRD 형태를 그림4에 나타내었다. 열처리 온도의 증가에 따라 XRD 피크의 변화를 관찰할수 있으며 XRD 피크의 상대적 세기를 볼때 박막의 결정성은 열처리 온도가 증가함에 따라서 배향성이 같은 방향으로 향상되었음을 확인할수 있다.



(c) Cu top electrode

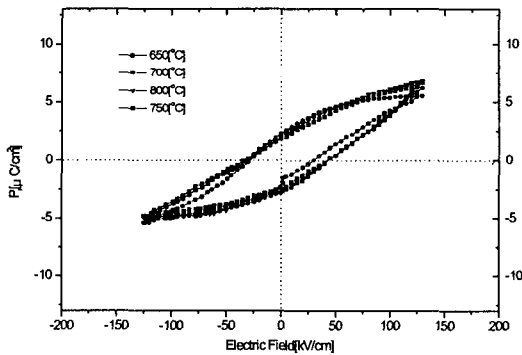


(d) Pt top electrode

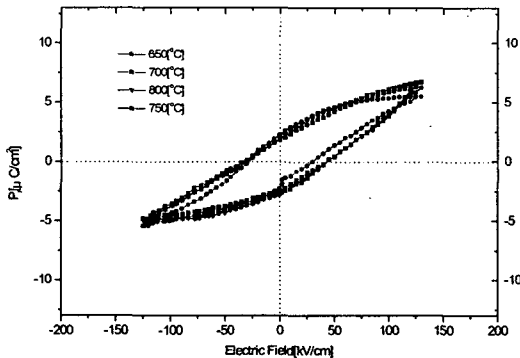
그림 5 산소분위기에서 다양한 열처리 온도의 상부전극에 따른 SBT 커패시터의 P-E 이력곡선

Fig. 5 P-E hysteresis loops of SBT capacitors with top electrodes of various annealing temperature in oxygen atmosphere

이러한 원인은 열처리 온도가 증가할수록 증착된 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 활성화에너지가 충분하여 결정화가 증가되기 때문이다.



(a) Au top electrode



(b) Al top electrode

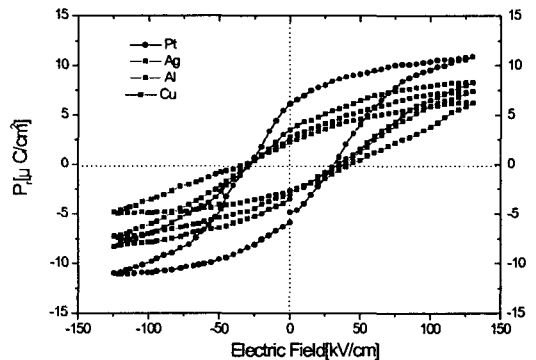


그림 6 산소분위기에서 다양한 상부전극에 따른 SBT 커패시터의 P-E 이력곡선

Fig. 6 P-E hysteresis loops of SBT capacitors with various annealing top electrodes

또한 모든 시편에서 열처리 온도와 관계없이 (105) 우선 배향성과 약한 (0010)(201)피크가 관찰되었으며, 열처리 온도 700°C 이상에서 (0010)피크가 상대적으로 크게 증가함을 알 수 있었다.

그림 5은 산소분위기에서의 다양한 열처리온도의 상부전극에 따른 분극이력곡선이다. 모든 상부전극에서 전형적인 분극이력특성을 나타내고 있으며, 그림에서 볼 수 있는 것처럼 Pt 상부전극의 경우 가장 잘 포화되었으며 650°C 이상의 온도에서 모두 전형적인 강유전상의 이력곡선을 보이고 있으나, 열처리 온도가 증가함에 따라 훨씬 잘 발달된 분극이력곡선을 나타내고 있다. Pt 상부전극의 경우 열처리 온도 750°C의 경우에서 가장 잘 발달된 이력곡선을 관찰할 수 있으며 이것은 그림 9에서 보는 것처럼 750°C에서 열처리한 경우 누설전류 밀도가 가장 낮기 때문인 것으로 생각된다.

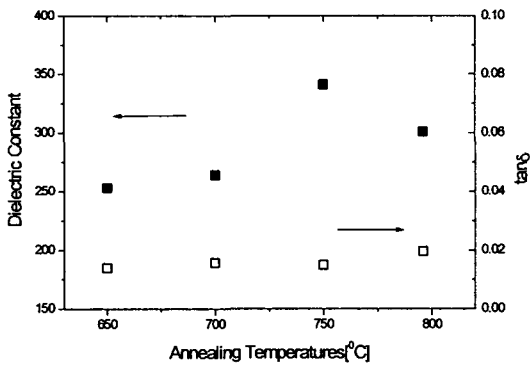


그림 7 산소분위기에서 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 유전상수와 tanδ의 변화

Fig. 7 Variations of dielectric constant and tanδ of SBT capacitor with annealing temperatures

그림 6는 열처리온도에 따른 분극이력 곡선 가운데 가장 우수한 특성을 나타낸 750°C의 산소분위기에서 열처리한 박막의 다양한 상부전극에 따른 P-E곡선이다. 그림에서 보는 것처럼 Al 상부전극이 가장 낮은 특성을 나타내었으며 Pt 상부전극이 가장 우수한 P-E 특성을 나타내었다.

Pt 상부전극의 경우 가장 잘 포화되는 이유는 그림 10에서 보는 것처럼 박막의 누설전류가 가장 작기 때문인 것으로 생각되며 누설전류가 감소하는 이유는 그림 8에서 보는 것처럼 손실값이 가장 작기 때문인 것으로 판단된다.

그림 7은 산소분위기에서 SBT 박막을 열처리 온도 650-800°C에서 열처리하여 측정한 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 유전상수는 증가하나 750°C에서 열처리한 커패시터에서 유전상수는 가장 큰 340을 나타내었다. 이것은 SBT 박막의 유전상수의 크기가 가장 균일하게 분포된 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자에 지배되기 때문으로 생각된다.[9]

또한, tanδ는 800°C에서 열처리한 커패시터의 경우 가장 큰 값을 나타내었으며 이것은 그림 4에서처럼 기공의 증가에 기인되는 것으로 생각된다.

그림 8은 열처리 온도 750°C의 산소분위기에서 열처리한 시편의 상부전극에 따른 유전상수의 변화이다. 그림에서 보는 것처럼 유전상수는 Al인 경우에 가장 낮은 225를 나타내

었으며 Pt 전극에서 유전상수가 가장 큰 340을 나타내었다. 또한 tanδ은 Al 상부전극의 경우 가장 큰 값을 나타내었으며 Pt상부전극의 경우 0.03으로 가장 낮은 값을 나타내었다.

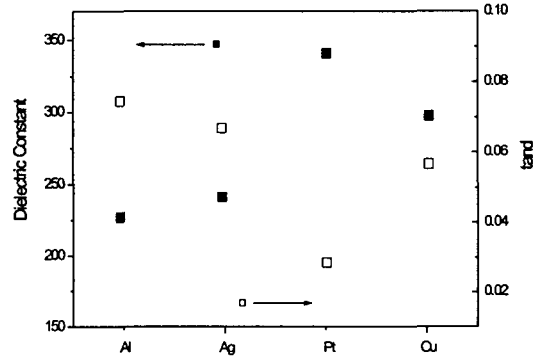


그림 8 상부전극에 따른 SBT 커패시터의 유전상수 변화
Fig. 8 Variations of dielectric constant of SBT capacitors with top electrodes

그림 9은 산소분위기에서 열처리온도에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 밀도(leakage current density)의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 650°C에서 750°C로 증가할 때 SBT 커패시터는 누설전류밀도가 10^{-9} 에서 10^{-7} [A/cm²] 사이의 값을 나타내었으며, 거의 유사한 I-V 특성을 보이고 있다. 열처리온도가 800°C일때 인가전압이 낮은 영역에서 누설전류밀도가 급격하게 증가하는 현상을 보였으며, 800°C에서 열처리한 시편은 다른 시편보다 훨씬 낮은 전압에서 절연과 파괴가 일어남을 알 수 있다.

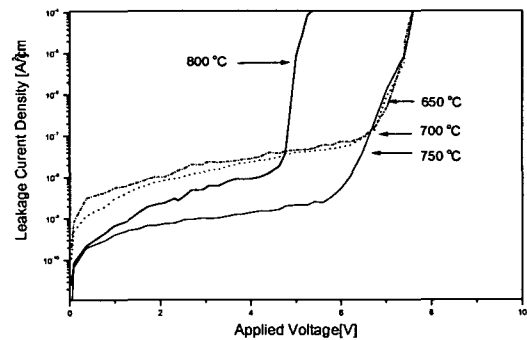


그림 9 산소분위기에서 다양한 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 밀도

Fig. 9 Leakage current densities of SBT capacitors with various annealing temperatures in oxygen atmosphere

이것은 그림 4의 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 기공율의 증가에 따른 것으로 사료된다. 또한 750°C에서 열처리한 SBT 박막의 경우 누설전류밀도는 5V에서 약 2.13×10^{-9} [A/cm²]이었다.

그림 10은 산소분위기의 750°C에서 열처리한 시편의 상부전극에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 특성이다. 그림에서

보는 것처럼 누설전류밀도는 Pt 상부전극인 경우 가장 낮은 누설전류밀도를 나타내었으며, Al 상부전극의 경우 가장 높은 누설전류 밀도를 나타내었다. 이것은 누설전류밀도가 상부전극의 일함수(Ag:4.6, Al:4.25, Cu:4.7, Pt:5.65)eV에 의해서 지배되기 때문인 것으로 판단된다.[10]

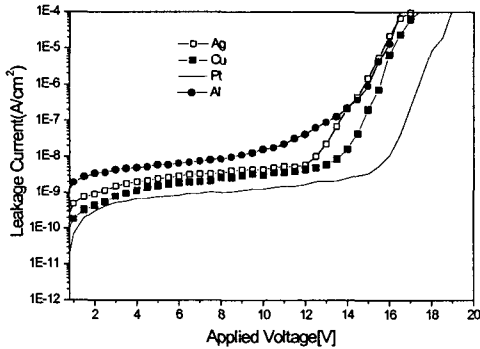


그림 10 상부전극에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 밀도
Fig. 10 Leakage current densities of SBT capacitors with top electrodes

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 산소분위기에서 다양한 상부전극에 따라 제조된 SBT 커패시터의 전기적 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) SBT 박막은 750°C 부근에서 가장 완전한 결정화가 이루어졌으며, 막대모양으로 입자성장이 일어남을 관찰할 수 있었다.
- 2) SBT 박막의 잔류분극(2Pr)값과 항전계(Ec)는 Pt 상부전극이 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 각각 약 12.40[μC/cm²], 30[kV/cm] 이었다.
- 3) SBT 박막의 상부전극에 따른 누설전류 밀도와 유전상수는 Pt전극의 경우 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 각각 약 2.13×10⁻⁹ [A/cm²], 340이었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 광운대학교의 교내 학술연구비에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] Dong-soo Paik et al, "Fabrication and Characteristics of PZT Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Processing and Rapid Thermal Annealing", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 13, No. 4, pp.369, 1994.

[2] Ichiro Koiwa et al, "Effects of H2 sintering and Pt Upper Electrode on Metallic Bi Content in SrBi2Ta2O9 Thin films for Ferroelectric Memories Prepared by Sol - Gel Method ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37 Pt.1 ,No.9B, pp.5192, 1998.

[3] D.S.Shin et al, "Effects of Morphological Changes of Pt/SrBi2Ta2O9 Interface on the Electrical Properties of Ferroelectric Capacitor", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37. pp.5189, 1998.

[4] S. Y. Chen et al, "Aging Behavior and Recovery of Polarization in Sr0.8Bi2.4Ta2O9 Thin Films", J. Appl. Phys, Vol. 87, No .6, pp3050, 2000.

[5] Kazumi Kato, "Low-Temperature Synthesis of SrBi2Ta2O9 Ferroelectric Thin Films through the Complex Alkoxide Method:Effects of Functional Group, Hydrolysis and Water Vapor Treatment", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, Pt.1, No.9B, pp.5178, 1998.

[6] Kazunari Maki, Nobuyuki Soyama, Satoru Mori and Katsumi Ogi "Evaluation of Pb(Zr,Ti)O3 Films Derived from Propylene-Glycol-Based Sol-Gel Solutions" Jpn.J.Appl.Phys. Vol.39, Pt.1, No.9B, pp 5421-5425, 2000.

[7] Nobuyuki Soyama, Kazunari Maki, Satoru Mori and Katsumi Ogi, "Preparation and Evaluation of Pb(Zr,Ti)O3 Thin Films for Low Voltage Operation" Jpn.J.Appl.Phys. Vol.39, Pt.1, No.9B, pp 5434-5436, 2000.

[8] C. I. Cheon et al, "Electrical Properties of SBT Ferroelectric Thin Films Prepared by MOD", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 12, No.2, pp.151, 1999.

[9] M. A. Rodrinues et al, "Phase formation and characterization of the SrBi2Ta2O9 layered-perovskite ferroelectric" Intergrated Ferroelectric, Vol. 14, pp. 201, 1997.

[10] S. C. Sun and T.F. Chen, "Effect of Electrode Materials and Annealing Ambients on the Electrical Properties of TiO2 Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl Phys, Vol. 36, pp.1346-1350, 1997

저 자 소 개



조 춘 남(曹 春 男)

1970년 6월 10일생. 1998년 동신대 전기 전자공학과 졸업(학사). 2000년 광운대 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 02-940-5144

E-mail: choon_nam@hanmail.net



신 철 기(申 喆 基)

1966년 5월 15일생. 1988년 광운대 전기공학과 졸업(학사). 1990년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1997년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공박)

Tel : 02-940-5144



오 용 철(吳 容 喆)

1970년 3월 5일생. 1999년 인천대학교 전자공학과 졸업(학사). 2003년 광운대학교 일반대학원. 전기공학과 졸업(석사). 2003년 현재 동 대학원 전기공학과 재학.

Tel : 940-5144

E-mail : ycoh@hanmail.net

최 운 식(崔 雲 植)

1962년 4월 17일생. 1989년 광운대 전기공학과 졸업(학사). 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1996년 -현재 대불대 전기공학과 교수

정 일 형(鄭 一 亨)

1967년 10월 5일생. 1990년 광운대학교 전기공학과 졸업(학사). 1992년 광운대학교 일반대학원 전기공학과 졸업(석사). 2003년 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정 재학.



김 중 혁(金 忠 熾)

1959년 9월 27일생. 1988년 8월 광운대 전기공학과 졸업(석사). 1993년 2월 광운대 전기공학과 졸업(공박). 현재 광운대 전기공학과 교수

Tel : 02-940-5291

E-mail: hyeokkim@daisy.kwangwoon.ac.kr



김 진 사(金 鎭 士)

1967년 6월 22일 생. 1993년 원광대 전기공학과 졸업. 1995년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공박)

Tel : 02-940-5144, Fax : 02-940-5602

E-mail : jinsa@emlab2.kwangwoon.ac.kr



이 준 응(李 準 雄)

1940년 10월 24일생. 1964년 한양대 전기공학과 졸업(학사). 1970년 한양 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1979년 프랑스 국립 Montpellier 대학원 졸업(공박). 현 광운대학교 전기공학과 교수