

# SBT 커패시터의 열처리 조건에 따른 강유전 특성

이 성 일

충주대학교 안전공학과

(2004. 2. 2. 접수 / 2004. 3. 15. 채택)

## Ferroelectric Properties of SBT Capacitors with Annealing Conditions

Lee, Sung-Il

Department of Safety Engineering, Chungju National University

(Received February 2, 2004 / Accepted May 15, 2004)

**Abstract :** The  $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.6}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) using a RF magnetron sputtering method. The electrical properties of SBT capacitors with annealing conditions 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 maximum remanent polarization and the coercive electric field with annealing conditions are 12.40C/cm<sup>2</sup> and 30 kV/cm, respectively. The dielectric constant and leakage current density with Pt electrode is 340 and  $2.13 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>, respectively.

**Key Words :** RF magnetron sputtering method, annealing temperatures, leakage current density, remanent polarization

### 1. 서 론

반도체소자 제조기술의 급격한 발달과 함께 전자 회로 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<sup>1)</sup>. 그동안, FRAM용 강유전체 박막재료로서 여러 종류의 물질이 제안되어 왔으나, 최근에는 Lead계열의 PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ )와 비스무스계열의 SBT( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ )가 가장 안정적인 특성을 나타내고 있어 현재는 이 물질들을 중심으로 메모리를 구현하고자 하는 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다<sup>2-3)</sup>. FRAM용 강유전체 박막재료로 가장 널리 연구된 재료는 PZT 계 재료이며 PZT 박막은 유전율이 높고 항전계가 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 가지고 있으나 동시에 누설전류가 크고 절연과괴전압이 낮으며 잔류분극이 방치 시간 및 스위칭 횟수에 따라 감소하는 노화(aging)

와 피로(fatigue) 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다<sup>4,5)</sup>. 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<sup>6,7)</sup>. 그러므로, SBT 커패시터를 정보통신기기의 응용뿐만 아니라 아날로그 신호의 축적 및 신경회로망 소자의 구현에도 응용될 수 있을 것이다.

따라서, 본 연구에서는 비교적 안전성과 재현성이 우수한 RF마그네트론 스퍼터링 방법으로 SBT박막을 제조한후 열처리 조건에 따른 SBT 커패시터의 강유전 특성을 고찰하였다.

### 2. 실험

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 SrCO<sub>3</sub> (99.5%), Bi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.9%), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.99%) 등의 시료를 사용하였으며, 1000°C에서 2시간동안 하소하여, 1100°C에서 1시간동안 소결하였다.  $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.6}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 박막을 증착하기 위하여 기판은 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si을

silee@chungju.ac.kr

Table 1. Sputtering condition of SBT thin films

sputtering condition	values
target	SBT(2 inch)
substrate	p-type Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(100)
base pressure	5×10 <sup>-6</sup> [Torr]
working pressure	2×10 <sup>-2</sup> [Torr]
RF power	100[W]
annealing temperature	650~800℃
Ar : O <sub>2</sub>	10[sccm] : 10[sccm]
annealing time	30min

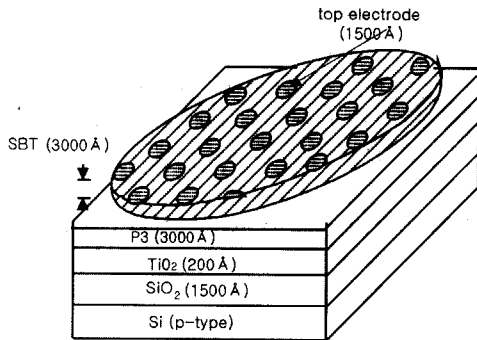


Fig. 1. The cross section of SBT capacitors

사용하였으며 Table 1과 같은 조건으로 증착하였다. 증착된 박막은 질소와 아르곤 그리고 산소 분위기에서 각각 열처리하였으며,  $\alpha$ -step으로 측정된 최종 박막의 두께는 약 300nm였다.

상부전극은 직경이 0.1mm인 mask를 이용하여 SBT 커패시터 위에 증착후 양호한 접촉을 유지하기 위하여 열처리한 온도와 같은 온도로 다시 열처리하였으며 단면도는 Fig. 1과 같다. 이렇게 제조된 박막의 유전특성은 HP 4192A impedance analyzer로 측정하였으며, 박막의 누설전류 밀도(leakage current density)는 HP4155A semiconductor parameter analyzer를 이용하여 0.2V씩 전압을 증가시키면서 측정하였다. 또한 강유전특성인 P-E(Polarization-electric field) 이력곡선 및 피로특성은 Radiant사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. SBT 박막의 구조적 특성

Fig. 2는 SBT 박막의 결정구조 및 배향성을 관찰하기 위하여 기판온도 400℃에서 증착한 후, 열처리

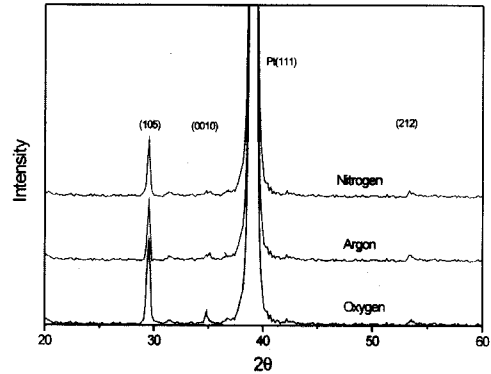


Fig. 2. X-ray patterns of SBT capacitors with annealing at atmospheres

온도 750℃에서 각각의 분위기로 열처리한 SBT 박막의 x-ray 회절모양이다. 그림으로부터 모든 분위기에서 (105)(0010)(212)피크가 관찰되었으며 산소분위기에서 열처리한 박막에서 강유전체 피크인 (105) 피크가 가장 크게 증가함을 볼 수 있었다.

Fig. 3은 열처리 온도 750℃에서 각각의 분위기로 열처리한 SBT 박막의 미세구조인 결정립의 구조와 표면상태 등을 관찰한 것을 나타내었다. 질소분위기에서 열처리한 박막은 매우 미세한 입자를 보이고 있으며 아르곤 분위기에서 열처리한 박막은 질소분위기에서 보다 결정립의 크기가 증가됨을 알 수 있었다. 또한 산소분위기에서 열처리한 경우 결정립의 크기가 매우 뚜렷해지고 평균입자크기가 더욱 균일하게 성장함을 관찰할 수 있었다.

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

Fig. 4는 산소분위기에서의 열처리 온도에 따른 SBT 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 모든 시편이 매우 미세하고 치밀한 결정립(grain)을 이루고 있었다. 열처리 온도가 증가되면서 결정립의 크기가 더욱 뚜렷하게 증가됨을 알 수 있었으며, 열처리 온도 750℃에서 결정립이 가장 치밀하게 성장됨을 관찰할 수 있었다. 또한 800℃에서 열처리한 시편의 경우 평균입자크기와 기공율이 동시에 증가하고 있음을 관찰할 수 있었다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 입자들 사이에 함께 존재하고 있던 작은 입자들이 점차 사라지면서 평균입자 크기와 기공율이 조금씩 증가하는 것으로 생각된다<sup>8)</sup>.

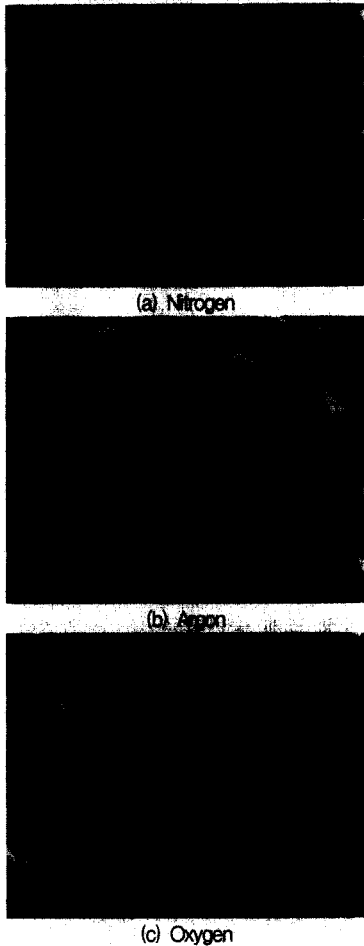


Fig. 3. SEM photographs of SBT capacitors with annealing atmosphere

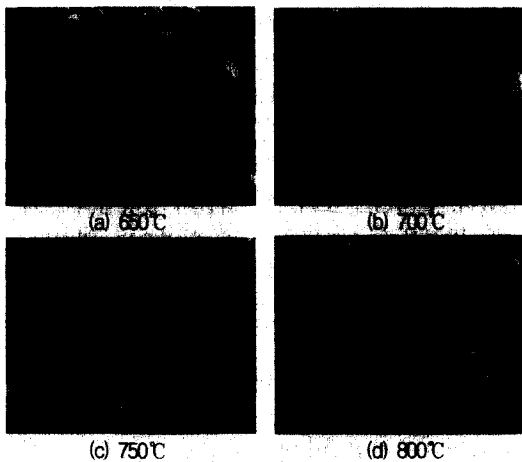


Fig. 4. SEM photographs of SBT capacitors with annealing temperatures in oxygen atmosphere

산소분위기에서 열처리 온도에 따른 결정구조 및 배향성을 알아보기 위하여 XRD 형태를 Fig. 5에 나타내었다. 열처리 온도의 증가에 따라 XRD 피크의 변화를 관찰할 수 있으며 XRD 피크의 상대적 세기를 볼 때 박막의 결정성은 열처리 온도가 증가함에 따라서 배향성이 같은 방향으로 향상되었음을 관찰할 수 있었다. 이러한 원인은 열처리 온도가 증가할수록 증착된 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 활성화 에너지가 충분하여 결정화가 증가되기 때문이다. 또한 모든 시편에서 열처리 온도와 관계없이 우선 배향성을 갖는 (105) 피크와 약한 (0010)(201) 피크가 관찰되었으며, 700°C 이상에서 (0010)(201) 피크가 증가함을 관찰하였다. 이것은 700°C 이상에서 열처리한 시편의 경우 fluorite-like phase에서 완전한 층상 페로브스카이트 상(layer-structured perovskite)으로 변화되기 때문으로 판단된다<sup>9)</sup>.

### 3.2. 열처리 온도에 따른 강유전 특성 변화

Fig. 6은 산소분위기에서의 열처리 조건에 따른

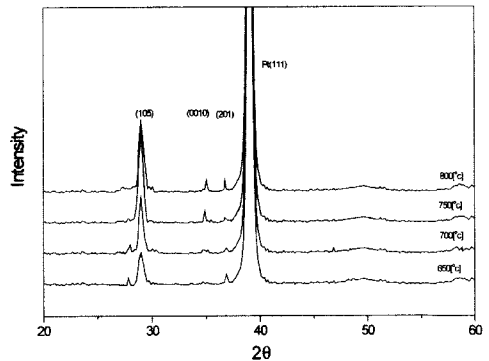


Fig. 5. X-ray patterns of SBT capacitors with annealing temperatures in oxygen atmosphere

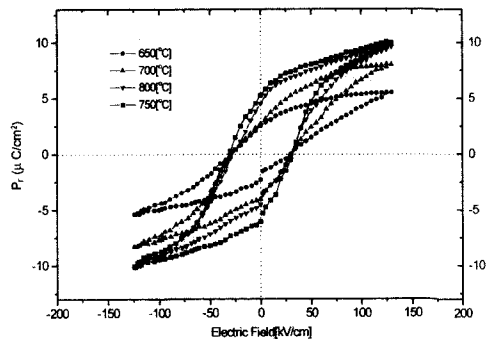


Fig. 6. P-E hysteresis loops of SBT capacitors with annealing temperatures in oxygen atmosphere

분극이력곡선이다. 그림에서 볼 수 있는 650°C 이상의 온도에서 모두 전형적인 강유전상의 이력곡선을 보이고 있으나, 열처리 온도가 증가함에 따라 훨씬 잘 발달된 분극이력곡선을 나타내고 있다. 열처리 온도 750°C의 경우에서 가장 잘 발달된 이력곡선을 관찰할 수 있으며 이것은 Fig. 5에서 보는 것처럼 750°C에서 강유전 피크인 (105) 피크가 가장 크게 나타나는 것과 일치하고 있다. 또한 열처리 온도가 800°C의 경우 P-E 이력특성이 다시 감소하고 있으며 이것은 Fig. 5에서처럼 (105)피크가 감소한 때문으로 생각된다.

Fig.7은 열처리 온도 650~800°C에서 열처리하여 측정된 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 유전상수는 증가하였으며 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<sup>10)</sup>. 또한,  $\tan \delta$ 는 800°C에서 열처리한 커패시터의 경우 가장 큰 값을 나타내었으며 이것은 Fig. 4에서처럼 기공의 증가에 기인되는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 산소분위기에서 열처리온도에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 밀도(leakage current density)의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 650°C에서 750°C로 증가할때 SBT 커패시터는 누설전류밀도가  $10^{-7}$ 에서  $10^{-9}$ A/cm<sup>2</sup> 사이의 값을 나타내었으며, 거의 유사한 I-V 특성을 보이고 있다. 그러나, 열처리 온도가 800°C일 때 인가전압이 낮은 영역에서 누설전류밀도가 급격하게 증가하는 현상을 보였으며, 800°C에서 열처리한 시편은 다른 시편보다 훨씬 낮은

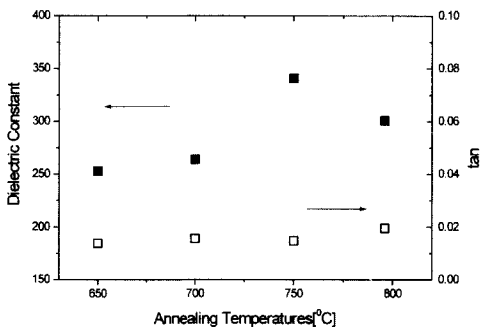


Fig. 7. Variations of dielectric constant and  $\tan \delta$  of SBT capacitor with annealing temperatures in oxygen atmosphere

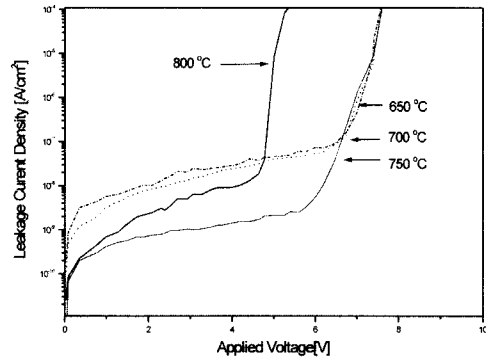


Fig. 8. Leakage current densities of SBT capacitors with annealing temperatures in oxygen atmosphere

전압에서 절연파괴가 일어남을 알 수 있었다. 이것은 Fig. 4의 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 기공율의 증가에 따른 것으로 사료된다. 또한 750°C에서 열처리한 SBT 박막의 경우 누설전류밀도는 5V에서 약  $2.13 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>이었다.

#### 4. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 산소분위기에서 열처리 조건에 따른 SBT 커패시터의 강유전 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) SBT 커패시터는 750°C 부근에서 가장 완전한 결정화가 이루어 졌으며, 막대모양으로 입자성장이 일어남을 관찰할 수 있었다.
- 2) SBT 커패시터의 잔류분극(2Pr)값과 항전계( $E_c$ )는 각각 약  $12.40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $30\text{kV}/\text{cm}$ 이었다.
- 3) SBT 커패시터의 누설전류 밀도와 유전상수는 각각 약  $2.13 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>, 340이었다.

#### 참고문헌

- 1) C. I. Kim et al, Bulletin of the Korea Institute of Electrical and Electronic Material Engineering, Vol. 13, No. 4, pp. 33~38, 2000.
- 2) Kaoru Miura et al, "The effect of Bi ions substituting at the Sr site in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, 1998.
- 3) Shin-ichi et al, "Effects of annealing in Ar gas on ferroelectric properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 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, pp. 3050~3055, 2000.
- 5) Kazumi Kato, "Low-Temperature Synthesis of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  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  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  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  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  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  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  layered-perovskite ferroelectric", Intergrated Ferroelectric, Vol. 14, pp. 201, 1997.
- 10) M. A. Rodrinues et al, "Phase formation and characterization of the  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  layered-perovskite ferroelectric", Intergrated Ferroelectric, Vol. 14, pp. 201, 1997.