

RF 스퍼터링법에 의한 SBT박막의 강유전체 특성

Ferroelectric Properties of SBT Thin Film by RF Sputtering

김태원* · 오열기* · 김원종** · 조춘남* · 김진사* · 최운식*** · 김충혁* · 심상홍** · 이준웅****

(T.W.KIM · Y.K.OH · Y.J.KIM · C.N.CHO · J.S.KIM · W.S.CHOI · C.H.KIM · S.H.SIM · J.U.LEE)

Abstract

The SrBi₂Ta₂O₉(SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO₂/SiO₂/Si) using RF sputtering method. The SBT thin films deposited on substrate at 400-500[°C]. SBT thin film deposited on Pt-coated electrodes have the cubic perovskite structure and polycrystalline state. With increasing annealing temperature from 600[°C] to 850[°C], fluorite phase was crystallized to 650[°C] and Bi-layered perovskite phase was crystallized above 700[°C]. The maximum remanent polarization and the coercive electric field is 11.73[μC/cm²], 85[kV/cm] respectively at annealing temperature of 750[°C]. The fatigue characteristics of SBT thin films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrate did not change up to 10¹⁰ switching cycles.

1. 서론

최근 강유전체 박막은 높은 피로저항력(fatigue resistance) 때문에, 비휘발성 메모리의 응용분야로써 광범위하게 연구되고 있다. 강유전체 메모리(FRAM, ferroelectric random access memory)는 EEPROM, FLASH EEPROM 등과 같은 기타의 비휘발성 메모리와 비교하여, 데이터 전달 속도, 피로(fatigue)특성, 동작전압 등에서 훨씬 우수한 특성을 지니고 있다.

특히 FRAM은 아주 낮은 소비전력을 가지므로 집적회로(Integrated circuit) 카드시스템에 사용되는 조건을 아주 잘 만족하고 있다.^[1]

FRAM용 강유전체 박막재료로 가장 널리 연구된 재료로 PZT계 재료가 있으며, PZT 박막은 유전율이 높고 항전력이 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 지니고 있는 동시에 누설전류가 크고 절연파괴전압이 낮으며 잔

류분극이 방치시간 및 스위칭 횟수에 따라 감소하는 노화(aging)와 피로(fatigue) 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다.

최근에 이러한 단점들, 특히 실제 응용시 최대의 문제가 되는 피로(fatigue) 현상을 크게 개선한 비스무스계 층상 페로브스카이트(Bi-layered perovskite)재료 중 하나인 SrBi₂Ta₂O₉(SBT) 박막과 PZT 박막의 강유전체 및 전기적 특성은 SBT 박막이 fatigue, imprint, retention, leakage current 등의 특성에서 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있다.^[2-3] 이러한 SBT박막은 sol-gel, pulsed laser ablation deposition, metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) 기술 등에 의해서 제작되어 왔다.

따라서, 본 실험에서는 비교적 안전성과 재현성이 좋은 RF sputtering 방법을 사용하여 다양한 열처리 조건에 따른 SBT박막의 강유전체 특성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 SBT 타겟 및 박막 제조

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 SrCO₃

* 광운대학교 전기공학과
** 삼척대학교 전기공학과
*** 대불대학교 정보공학부
**** 본 학회 회장

(99.99%), Bi_2CO_3 (99.9%), Ta_2O_5 (99.99%) 등의 시료를 사용하였으며, 시료는 기본 조성식 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)으로 타겟을 제조하였다. 또한 타겟을 제조하기 위해서 $900[^\circ\text{C}](2\text{h})$ 에서 하소하였으며, $1100[^\circ\text{C}](1\text{h})$ 에서 소결하였다. SBT 박막을 증착하기 위하여 사용된 기판은 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 이었다. SBT 박막은 $500[^\circ\text{C}]$ 의 기판온도에서 증착하였다. 증착조건은 표 1과 같다. 증착된 박막은 $600\sim 850[^\circ\text{C}]$ 산소분위기에서 30분간 열처리하였다. 상부전극은 SBT 박막의 강유전체 특성을 측정하기 위하여 직경이 0.25mm 인 mask를 이용하여 SBT 박막 위에 상온에서 Pt를 DC sputtering하여 증착하였다.

표 1. SBT박막의 스퍼터링 조건

Sputtering Condition	Values
Target	SBT(2 inch)
Substrate	p-type $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$
Base pressure	$5 \times 10^{-6}[\text{Torr}]$
Working pressure	$2 \times 10^{-2}[\text{Torr}]$
RF power	140[W]
Annealing temperature	$600\sim 850[^\circ\text{C}]$
Ar : O ₂	1 : 1
Deposition time	2[hr]
Annealing time	30[min]

2.2 측정

SBT 박막의 결정구조는 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 일반적인 $\theta-2\theta$ 주사방법으로 측정하였으며, 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 강유전 특성인 P-E(Polarization-electric field) 이력곡선 및 피로(fatigue) 특성은 Radiant사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구조적인 특성분석

그림 1은 (006), (008)피크는 $650[^\circ\text{C}]$ 이하에서는 뚜렷하게 나타나지만 열처리 온도가 증가할수록 피크가 감소하고 (105), (111), (400), (200)피크는 증가하

는 것을 볼 수 있다. $750[^\circ\text{C}]$ 이후에는 거의 모든 피크는 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다.

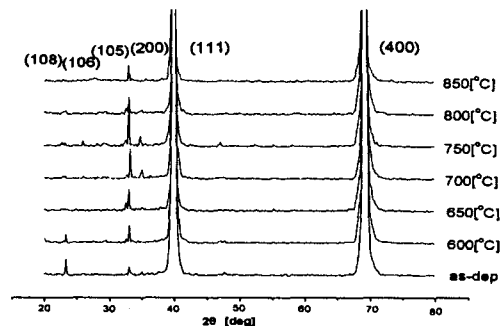


그림 1. 다양한 열처리온도에 따른 SBT박막의 XRD 회절분석 (기판온도 $500[^\circ\text{C}]$)

따라서 $500[^\circ\text{C}]$ 의 기판온도에서 증착한 SBT박막의 결정화 및 결정성장은 열처리온도 $750[^\circ\text{C}]$ 에서 가장 양호한 결정화를 보이는 것으로 사료된다.

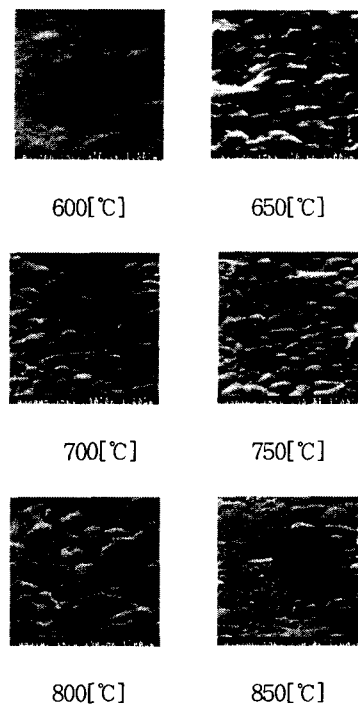


그림 2. 각각의 열처리온도에 따른 SBT 박막의 SEM사진

그림 2는 500[°C]의 기판온도에서 증착되어지고 다양한 온도에서 열처리된 SBT박막의 결정립을 보여준다. 600[°C]에서 서서히 성장하기 시작해서 700[°C]에서는 결정들이 크게 성장하고 있으며, 750[°C]에서는 결정립들이 고르게 성장되어 있음을 볼 수 있다.

3.2 분극특성

그림 3은 각각의 열처리온도(600~850[°C])에 따른 SBT박막의 이력곡선을 나타내고 있다.

650[°C]이하에서 열처리한 박막은 거의 선형적인 P-E 특성을 보여주고 있으며, 750[°C]에서 열처리한 박막에서 전형적인 히스테리시스 곡선을 나타내고 있으며 잔류분극 값($2P_r$)과 항전계(E_c)는 각각 $11.73[\mu C/cm^2]$, $85[kV/cm]$ 이었다.

그림 4는 500[°C]의 기판온도에서 증착된 후, 600~850[°C]에서 열처리한 박막의 잔류분극($2P_r$)값을 나타내었다.

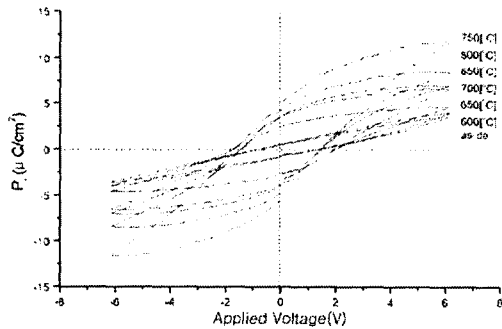


그림 3. 각각의 열처리온도에 따른 SBT 박막의 P-E 이력곡선

열처리 온도가 증가함에 따라 잔류분극 값이 증가하지만, 최대 잔류분극값($11.73[\mu C/cm^2]$)을 갖는 열처리온도인 750[°C] 이상에서 잔류분극값이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 열처리온도가 700[°C]에서 750[°C]로 증가함에 따라 잔류분극이 크게 증가하였는데 이는 입자의 급격한 성장에 기인하는 것으로 생각된다. 750[°C]이상으로 열처리 온도가 증가될 때는 잔류분극이 더 이상 증가되지 않고 감소하는 현상을 나타내었으며, 이것은 열처리 온도의 증가에 따라 평균입자크기는 약간 증가하지만 이와 동시에 기공률이 증가에 기인하는 것으로 사료된다.^[4~6]

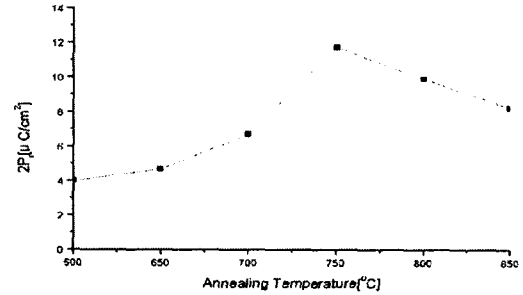


그림 4. 각각의 온도에서 열처리된 SBT박막의 잔류분극 값 (증착온도 500[°C])

그림 5는 750[°C]에서 열처리한 SBT 박막의 fatigue 특성을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 10^{10} cycles까지 전하 분극이 감소하지 않은 우수한 피로특성(fatigue characteristics)을 보이고 있다.

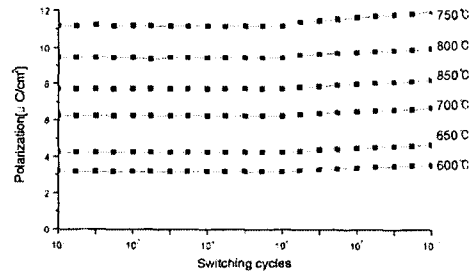


그림 5. 각각의 열처리온도에 따른 박막의 피로특성 (기판온도 500[°C])

결 론

RF magnetron sputtering법을 사용하여 각각의 기판온도(400~500[°C])에서 $SrBi_2Ta_2O_9$ 박막을 증착한 후, 각각의 열처리온도(600~850[°C])에 따라 박막의 미세구조 및 분극특성을 측정하고 그 결과는 다음과 같다.

- (1) X선 회절 분석 및 전자현미경 관찰로부터 열처리 온도가 증가됨에 따라 SBT 박막은 열처리 온도가 600[°C]에서 서서히 성장하기 시작해서 700[°C]에서는 결정들이 크게 성장하였으며 750[°C]에서는 가장 균일한 입자의 성장이 일어났다.
- (2) 열처리 온도가 증가함에 따라 잔류분극이 증가

하여 750[°C]일때 최대 값을 보인후 다시 약간씩 감소하였다. 열처리온도가 700[°C]에서 750[°C]로 증가함에 따라 잔류분극이 크게 증가하였는데 이는 입자의 급격한 성장에 기인하는 것으로 생각된다.

(3) 750[°C]에서 열처리된 SBT 박막이 가장 우수한 분극특성을 보였으며, 최대 잔류분극값 과 항전계는 각각 $11.73[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ $85[\text{kV}/\text{cm}]$ 이었다. 또한 SBT 박막의 피로특성은 10^{10} cycles 이후에도 거의 열화되지 않았다.

참고문헌

- [1]. C. I. Kim et al, Bulletin of the Korea Institute of Electrical and Electronic Material Engineering, Vol.13, No.4, pp33~38(2000)
- [2]. Shin-ichi et al, "Effects of annealing in Ar gas on ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37(1998)
- [3]. 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 , pp3050~3055, (2000)
- [4]. K. J. Cho et al, "Microstructure dependent ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films fabricated by radio frequency magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 16, No. 3 , pp1258~1261, (1998)
- [5]. Z. Z. Huang et al, "Preparation and electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ceramic" J.Material science 35, pp1793~1797(2000)
- [6] C. H. Yang, S. G. Yoon, H. G. Kim et al, "The Correlation Between Composition and Preferred Orientation of Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films", Electrochemical and Solid-State Letter No. 2, pp. 39-42, 1999.