

다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 특성

조춘남^{*}, 오용철^{*}, 김진사^{*}, 신철기^{*}, 최운식^{**}, 김충혁^{*}, 홍진웅^{*}, 이준웅^{***}
^{*}광운대학교 전기공학과, ^{**}대불대학교 전기공학과, ^{***}한국전기전자재료학회

Leakage Current Properties of SBT Capacitors with various Annealing Atmosphere

Choon-Nam Cho^{*}, Young-cheol Oh^{*}, Jin-Sa Kim^{*}, Cheol-Gi Shin^{*}, Woon-Shik Choi^{**}, Chung-Hyeok Kim^{*}, Jin-Woong Hong^{*}, Joon-Ung Lee^{***}

Abstract

The Sr_{0.7}Bi_{2.6}Ta₂O₉(SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO₂/SiO₂/Si) using RF magnetron sputtering method. The structural and electrical properties of SBT capacitors were influenced with annealing atmosphere. In the XRD pattern, the SBT thin films in all annealed atmosphere had (105) orientation. In the SEM images, Bi-layered perovskite phase was crystallized in all annealing atmosphere and grains largely grew in oxygen annealing atmosphere. The dielectric constant and leakage current density of capacitors annealed oxygen atmosphere are 340 and 2.13×10⁻⁹ [A/cm²] respectively.

Key Words : Rf magnetron sputter method, SBT, Thin films, Coercive field, Annealing atmosphere.

1. 서 론

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 절연과피전압이 낮으며 잔류분극이 방치 시간 및 스위칭 횟수에 따라 감소하는 시효(aging)와 피로(fatigue) 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다. 현재까지 만족할만한 잔류분극력과 작은 구동전압, 높은 유전상수등 비휘발성램 적용에 상당부분 적합한 것으로 연구되어 왔다. 이러한 우수한 강유전 특성에도 불구하고 주

파수 변환에 대하여 정보의 저장 기간과 빠른 정보의 처리에 요하는 분극력이 10⁶~10⁷ cycle 후 감쇄되는 심각한 문제점을 안고 있다. 이런 분극 피로 현상을 극복하기 위해서 결정 격자층간에 metal layer (Bismuth layer)를 가진 ABi₂B₂O₉계 Perovskite 구조의 새로운 강유전체를 이용한 연구가 활발하게 진행 되었다. 그러나 현재까지 밝혀진 ABi₂B₂O₉ 형태의 강유전체도 특성이 열처리 온도에 따라 Bi₂O₃의 휘발과 재질의 미립과 정도, 결정성에 따라 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.[2] 그러나 PZT 박막의 실제 응용시 최대의 문제가 되는 피로 현상을 크게 개선한 비스무스계열의 SBT 박막은 피로 뿐만 아니라 imprint, retention, 누설전류등의 특성에서도 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있으며,[3,4] 또한, 복합산화물인 SBT 강유전체 박막은 PZT 강유전체 박막에 비해 fatigue 특성이 우수하여 10⁹ cycle 이상되고, 누설전류가 10⁻⁸[A/cm²]으로 극히 우수하게 보

고되고 있다. 그러므로 이러한 특성을 이용하여 SBT 커패시터로 응용한다면 정보통신기기의 응용뿐만 아니라 아날로그 신호를 축적 및 병렬처리하는 신경회로망 소자의 구현에도 적용이 가능할 것이다. 본 연구에서는 비교적 안정성과 재현성이 우수한 RF마크네트론 스퍼터링 방법으로 제조한후 다양한 열처리 조건에 따른 SBT 커패시터의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여 $SrCO_3(99.99\%)$, $Bi_2CO_3(99.9\%)$, $Ta_2O_5(99.99\%)$ 등의 시료를 사용하였으며, $1000^\circ C$ 에서 2시간동안 하소하여, $1100^\circ C$ 에서 1시간동안 소결하였다. $Sr_{0.7}Bi_{2.6}Ta_{2.0}O_9(SBT)$ 박막을 증착하기 위하여 기판은 $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ 를 사용하였으며 표 1과 같은 조건으로 증착하였다.

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	$650 \sim 800^\circ C$
Ar : O ₂	1 : 1
annealing time	30[min]

증착된 박막은 질소와 아르곤 그리고 산소 분위기에서 각각 열처리하였으며, a-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 Pt를 DC sputtering하여 증착한 후 열처리한 온도와 같은 온도에서 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

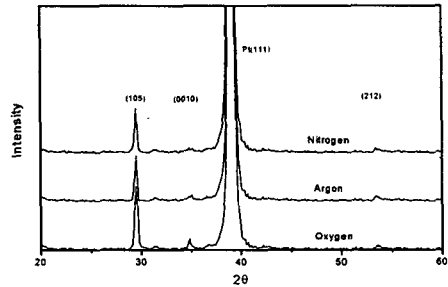
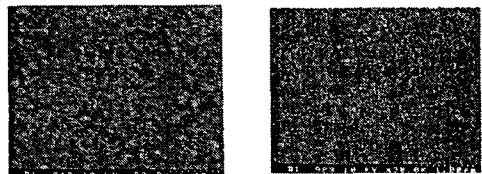
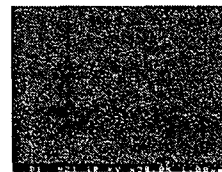


그림 1. 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 x-ray 회절모양

그림 1은 SBT 박막의 결정구조 및 배향성을 알아보기 위하여 기판온도 $400^\circ C$ 에서 증착한후, 열처리 온도 $750^\circ C$ 의 다양한 열처리 분위기에서 열처리한 SBT 박막의 x-ray 회절모양이다.



(a) Nitrogen (b) Argon



(c) Oxygen

그림 2. 다양한 열처리분위기에 따른 SBT 커패시터의 SEM 사진

그림으로부터 모든 분위기에서 (105), (0010), (212) 피크가 관찰되었으며 산소분위기에서 열처리한 박막에서 SBT 피크인 (105)피크가 가장 크게 증가함을 볼수 있었다.

그림 2는 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.

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

3.2 SBT 박막의 전기적 특성

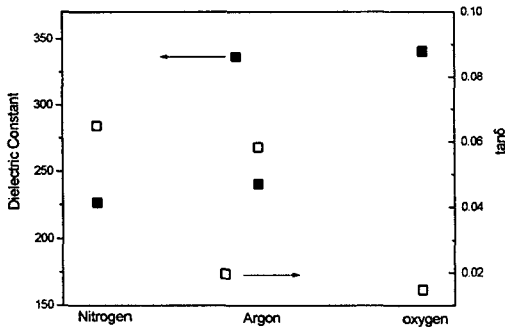


그림 3. 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 유전상수와 tanδ의 변화

그림 3는 열처리 온도 750℃의 열처리 분위기에 따른 유전상수와 tanδ의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 유전상수는 질소분위기에서 가장 낮게 나타났으며 산소분위기에서 열처리한 커패시터의 유전상수가 가장 크게 나타남을 알수 있다. 또한 산소분위기에서의 tanδ가 가장 낮은 값을 나타내었으며 산소분위기에서 유전상수의 상승 폭이 가장 두드러짐을 알수 있었다. 이것은 그림 2의 결과와 같이 산소분위기에서 결정립(grain)의

성장이 뚜렷해짐으로부터 확인할수 있었다.

그림 4은 산소분위기에서 SBT 박막을 열처리 온도 650-800℃에서 열처리 하여 측정된 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 유전상수는 증가하나 750℃에서 열처리한 커패시터에서 유전상수는 가장 큰 340을 나타내었다.

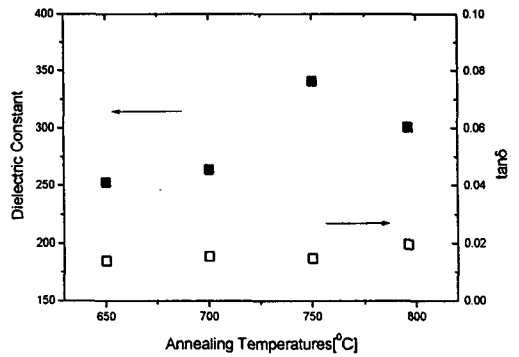


그림 4. 산소분위기에서 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 유전상수와 tanδ의 변화

이것은 SBT 박막의 유전상수의 크기가 가장 균일하게 분포된 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자에 지배되기 때문으로 생각된다.[5]

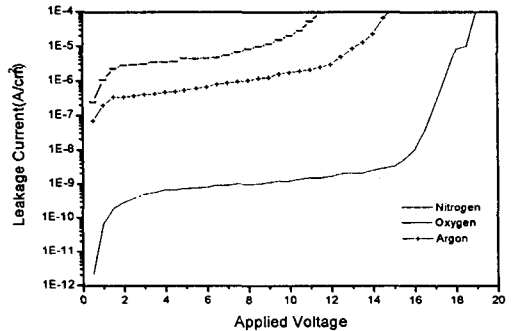


그림 5. 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 밀도

또한, 800℃에서 열처리한 커패시터의 경우의 tanδ가 가장 큰 값을 나타내었으며 이것은 기공의 증가에 기인되는 것으로 생각된다. 그러나 800℃에

서 열처리한 커패시터의 경우 유전상수가 갑자기 떨어짐을 알 수 있으며 그 이유는 800°C에서는 결정립이 성장하면서 발생하는 기공으로 인하여 유전율이 낮아지는 것으로 판단된다.

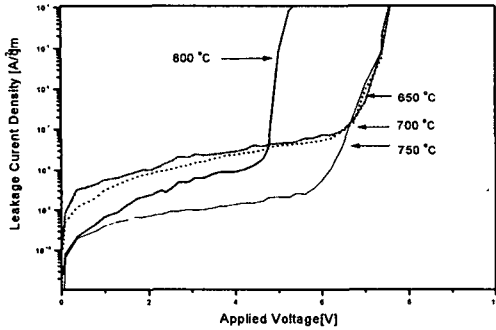


그림 6. 산소분위기에서 다양한 열처리 온도에서 SBT 커패시터의 누설전류 밀도

그림 5은 열처리 온도 750°C의 다양한 분위기에서 열처리한 커패시터의 인가전압에 따른 누설전류 밀도를 나타낸 것이다. 산소분위기의 경우 5V의 인가전압에서 6.81×10^{-10} [A/cm²]을 나타내었지만, 질소분위기와 아르곤분위기는 각각 4.73×10^{-6} [A/cm²]과 5.43×10^{-7} [A/cm²]을 나타내었다. 이러한 원인은 그림 2에서 보는 것처럼 산소분위기에서 다른 분위기보다 조밀하고 뚜렷한 결정 성장에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 6는 산소분위기에서 열처리 온도에 따른 SBT 커패시터의 누설전류 밀도(leakage current density)의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 650°C에서 750°C으로 증가할 때 SBT 커패시터는 누설전류밀도가 10^{-9} 에서 10^{-7} [A/cm²] 사이의 값을 나타내었으며, 거의 유사한 I-V 특성을 보이고 있으나 열처리 온도가 800°C에서 인가전압이 낮은 영역에서 누설전류밀도가 증가하는 현상을 보였으며, 800°C에서 열처리한 시편은 다른 시편보다 훨씬 낮은 전압에서 절연파괴가 발생하였다. 이것은 기공율의 증가에 따른 것으로 사료된다. 또한 750°C에서 열처리한 SBT 박막의 경우 누설전류밀도 값은 5V에서 약 2.13×10^{-9} [A/cm²]이었다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제조된 SBT 커패시터의 다양한 열처리 분위기에 따른 전기적 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) X선 회절 분석 및 전자현미경 관찰로부터 산소 분위기에서 열처리한 박막의 결정이 가장 잘 성장되었음을 알 수 있었다.
- 2) 산소분위에서 열처리한 SBT박막은 750°C 부근에서 가장 완전한 결정화가 이루어 졌으며, 막대 모양으로 입자성장이 일어남을 관찰할 수 있었다.
- 3) 다양한 열처리 분위기에 따른 SBT 박막의 누설전류 밀도와 유전상수는 산소분위기에서 열처리된 박막이 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 각각 약 2.13×10^{-9} [A/cm²], 340이었다.

참고문헌

- [1] Dong-soo Paik, J. H. Kim, H. U. Choi, K. S. Kim, "Fabrication and characteristics of PZT ferroelectric thin films by sol-gel processing and rapid thermal annealing", J. of KIEEME(in korean), Vol. 13, No. 4, p. 369, 1994.
- [2] Takehiro Noguchi, Takashi Hase, Yoichi Miyasaka, "Temperature dependence of the ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films", Intergrated Ferroelectrics, Vol. 17, p. 57, 1997.
- [3] Ichiro Koiwa, Takao Kanehara, Hiroyo Kato, Sachiko Ono, Alira Sakakibara, Tetsuya Osaka, Katsuhiko Asami, "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, p.5192, 1998.
- [4] D. S. Shin, H. N. Lee, C. W. Lee, Y. T. Kim, I. H. Choi, "Effects of morphological changes of Pt/SrBi₂Ta₂O₉ interface on the electrical properties of ferroelectric capacitor", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37. p. 5189, 1998.
- [5] H. J. Chang, K. J. Suh, G. K. Changl, "Preparation and characterization of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films for nonvolatile memory", Journal of the Institute of Electronics Engineering of Korea, Vol. 35-D, No. 3, p.39, 1998.
- [6] M. A. Rodrinues et al, "Phase formation and

characterization of the $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ layered-
perovskite ferroelectric" Intergrated
Ferroelectrics, Vol. 14, p. 201, 1997.