

RF magnetron sputtering으로 제작한 BLT 박막의 후열처리 시 가스비 변화에 따른 전기적 특성에 관한 연구

이규일, 김응권, 강현일, 송준태
성균관대학교

The effect of electrical properties by gas ratio on $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films deposited by RF magnetron sputtering during being annealed

Kyu-il Lee, Eung-kwon Kim, Hyun-il Kang, Joon-tae Song
Sungkyunkwan Uni.

Abstract

The role of gas ratio with the crystallization behavior and electrical properties in $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) thin films by rf magnetron sputtering method has not been precisely defined. In this work, the ferroelectric properties of these films with gas variation was investigated. BLT thin films were deposited on the Pt/Ti bottom electrode by rf magnetron sputtering method and then they were crystallized by rapid thermal annealing (RTA). The experiment showed that all BLT films indicated perovskite polycrystalline structure with preferred orientation (020) and (0012). And no pyrochlore phase was observed. The fabricated film annealed with O_2 of 15 sccm showed that value of leakage current was $9.67 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ at 50kV/cm, and the value of remanent polarization ($2\text{Pr}=\text{Pr}^+-\text{Pr}^-$) was $11.8 \mu\text{C/cm}^2$. Therefore we induce access to memory device application by rf-magnetron sputtering method in this report

Key Words : BLT, thin film, rf magnetron sputtering, RTA

1. 서론

최근 급속한 정보화 사회의 진보에 따라 각종 통신 기기 및 휴대용 컴퓨터에서는 소형화, 저전력화에 부응할 소자의 요구가 증대되어가고 있다. 특히 메모리분야에서 저장된 정보가 전원이 꺼져도 지워지지 않는 특징을 지닌 소자가 요구되고 있는데, 이러한 소자는 기존 메모리의 유전체 물질을 강유전체 물질로 대체함으로써 가능해진다. 강유전체는 자체 내에 영구 쌍극자에 의해 자발 분극이 형성되고 외부전계에 의해 분극 방향을 반전시킬 수 있는 물질로써, 이러한 강유전 물질을 이용한 기억소자를 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)이라 하는데 고속동작과 저전압동작이 가능한 유력한 차

세대 기억장치 대체 소자이다.

이러한 대체 물질 중에는 페로브스카이트 결정구조를 가지는 PZT($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)₁₁와 비스무스 층상구조를 가지는 SBT($\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$)_{2,3}의 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 아직도 여러가지의 문제점을 가지고 있다. PZT는 전극과의 접촉면에서 피로 문제가 발생하며, SBT는 누설전류의 특성을 향상시켰으나, 높은 공정온도와 제조시간으로 인한 재료의 단가가 높아지는 경제적인 단점을 보이고 있다. 이러한 두 재료의 단점을 극복할 재료로 BLT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)₄₋₆가 주목되고 있다. 최근들어 강유전체 재료 연구의 초점이 되고 있는 BLT는 BTO 물질에 La를 첨가하여 피로현상에서 10^{11} 이상

의 읽고, 쓰기가 가능한 우수한 특성을 나타내며, 누설전류가 낮으면서, 잔류분극 값이 높다. 그러나 아직까지 rf magnetron sputtering 방법을 사용하여 BLT 박막을 제조하는 체계적인 연구가 아직 미비한 상태에 있다.

본 논문에서는 rf magnetron sputtering법을 이용한 강유전체 기억소자 제작의 최적조건을 확립하고자, Pt / Ti / SiO₂ / Si 기판 위에 BLT를 증착 함으로써 MFM (metal ferroelectric metal) 구조의 박막을 구현하였다. 증착된 박막의 열처리 시 산소의 양의 변화시키며 결정화한 후 결정구조와 전기적 특성을 관찰하여 기억소자 응용을 위한 향후 스퍼터링 방식의 접근방법을 제시하였다.

2. 실험

본 실험에서는 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 타겟과 Pt / Ti / SiO₂ / Si 기판을 준비하였고 기판의 오염을 제거하기 위해 acetone, methyl alcohol, DI water 순으로 organic cleaning을 10분간 각각 실시하였다. BLT 박막의 제조는 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 Pt / Ti / SiO₂ / Si 구조 기판위에 기판과 타겟의 간격을 70 mm로 하였고 표 1과 같이 rf 파워를 125W, 기판온도는 200℃로 유지하고 고순도의 Ar 및 O₂ 가스를 12:20으로 유지하며 BLT를 90분간 증착하였다. 제작된 박막은 순수한 페로스카이트 상만이 생성되게 하기 위해서 박막의 결정성장을 위해 할로젠 램프 가열방식인 RTA (rapid thermal anneal)법을 이용하여 표 2와 같이 산소 분위기에서 산소의 양의 0, 15, 30 sccm으로 변경하며 50 °C/sec의 승온속도로 700℃에서 후열처리를 3분간하였다. 박막성장 시 챔버 내의 진공도는 불순물에 의한 박막의 오염을 최소화하여 줄이기 위해 rotary pump와 diffusion pump를 이용하여 초기진공을 2×10⁻⁶ torr 이상을 유지하였고, 열처리 온도에 따른 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 XRD는 MacScience M18XHF - SRA를 이용하여 2θ는 X선 회절범위에서 측정하였다. 그리고 BLT 박막의 전기적 측정을 위하여 금속 dot mask (1.7×10⁻⁴ cm²)를 이용하여 BLT 박막의 상부에 Platinum을 rf 마그네트론 스퍼터링 방식으로 증착함으로써 MFM (metal ferroelectric metal) 구조의 캐패시터를 형성하였다.

전기적 특성은 Keithly 617 electrometer를 사용

표 1. BLT 박막의 스퍼터링 조건

Target	BLT ceramic target
Substrate	Pt(150 nm) / Ti (50 nm) / SiO ₂ / Si
Target-substrate distance	70 (mm)
Base pressure of system	2×10 ⁻⁶ torr
Working pressure	1×10 ⁻² torr
Ar : O ₂ flow rate	12:20 (sccm)
Rf power	125 (W)
Free sputtering	10 (min)
Sputtering time	90 (min)
Substrate temperature	200 (°C)

표 2. BLT 박막의 열처리 조건

Annealing method	RTA(Rapid Thermal Annealing)
Annealing temperature	700℃
Annealing time	3 (m)
Atmosphere gas	O ₂ 0, 15, 30 (sccm)
Base pressure	2×10 ⁻⁶ torr
Working pressure	1×10 ⁻² torr
Rising temperature velocity	50 (°C/second)
Cooling	Nature

하여 분석하였고, 이력특성은 Radiant 사의 RT-66A 를 이용하여 virtual ground mode에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Pt / Ti 구조 전극에 성장한 BLT 박막의 결정상변화를 규명하기 XRD로 분석하였다. 하부 전극 위에 성장된 BLT 박막을 RTA방식으로 700℃에서 3분간 열처리하였을 때의 각각의 XRD 결과를 그림 1에 나타내었다. 열처리 시, 공급되는 산소의 양을 0 sccm으로 한 경우는 그림 1에서 보이는 것과 같이 (008), (111), (020)/(0012), (022) 방향이 성장하였고, 산소의 양을 15 sccm으로 공급하는 경우에는 (111) 방향이 줄고 (002) 방향은 나타나지 않았다. 그리고 (008) 방향은 산소

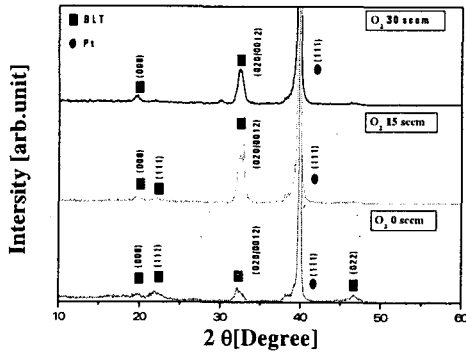


그림 1. 산소 공급량 변화에 따른 X 선 회절 패턴.

를 공급하지 않은 경우보다 peak의 크기가 성장하였으며 또한 (020) / (0012) peak의 성장을 그림 1을 통해 알 수 있다. 특히 (020) / (0012) 방향의 우선 성장을 확연히 볼 수 있다. 산소의 양을 30 sccm으로 증가시킨 경우는 15 sccm을 공급했을 경우와 비교 시 (111) 방향은 나타나지 않게 되었고 (020) / (0012) 방향은 감소된 것을 볼 수 있다. 따라서, 산소의 양이 결정의 성장 방향에 밀접한 관련이 있음을 확인할 수 있다. 특히 (110), (022) 방향은 산소의 양이 증가함에 따라 감소하며 (020) / (0012)는 산소의 양이 증가함에 따라 최초에는 증가하지만, 산소의 과잉함유는 결정의 성장을 감소시키는 사실을 확인할 수 있다.

그림 2에 P-E 이력곡선을 나타내었다. 산소를 공급하지 않을 경우 강유전체로 결정화가 되지않아 상유전성을 나타내고 있다. 산소가 15 sccm 공급시에는 2Pr 값은 11.8 uC/cm²의 값을 보이고 있다.

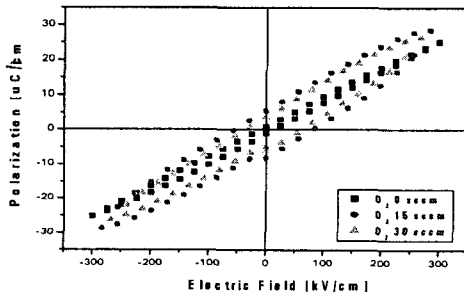


그림 2. 잔류분극과 전압간 이력특성 곡선.

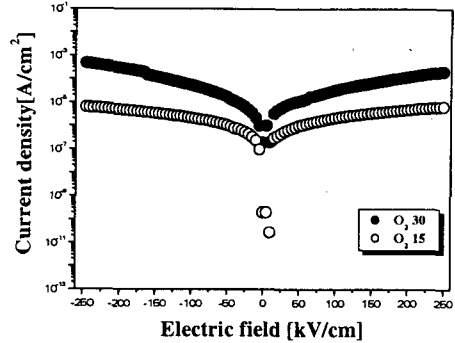


그림 3. 산소 공급량 변화에 따른 전압전류간 특성 곡선.

산소의 양이 30 sccm으로 증가시는 2Pr 값은 7.5 uC/cm²로 값이 감소된 것을 알 수 있으며 항전계는 산소의 양이 15 sccm일 때가 58.9 kV/cm로 30 sccm 일 때 30.1 kV/cm보다 28.8 kV/cm 높은 수치가 나왔다.

그림3에서는 전압전류간의 특성을 나타내었는데, 50 kV/cm에서 15 sccm의 산소를 공급 시 8.9×10^{-7} A/cm², 30 sccm 공급시에 1.0×10^{-5} A/cm²으로 2 order정도 15 sccm 공급 시에 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해서 우리는 산소가 전자소자로서 사용되기 위한 BLT 박막의 전기적인 특성에도 많은 영향을 주며 산소의 과잉함유는 전기적인 특성을 저하시킨다는 사실을 알 수 있다.

4. 결론

스퍼터링법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 구조 기판 위에 증착한 400 nm의 두께로 증착한 BLT 박막을 열처리 조건을 변화시키며 결정화한 후 각각의 BLT 박막 시료에 대한 결정학적, 전기적 특성은 XRD, RT-66A를 이용하여 측정하였다. XRD를 통해 증착된 박막의 결정의 방향성을 알수 있었으며 산소의 최초 증가 시 (020) / (0012) 방향이 증가되고 (111), (022)의 방향이 감소되는 것을 알수 있었고 산소의 과잉 공급은 결국 결정성을 저하시킨다는 것을 열처리에 산소가 30 sccm 공급 시 결정화된 박막의 (020) / (0012) 방향이 감소하는 것으로부터 확인하였다. 또한 전계를 가했을 때, 산소를 공급하지 않고 열처리

한 경우는 자발분극이 형성이 되지 않은 것을 통해서 산소의 부족은 열처리 시 산소의 휘발로 인하여 결정이 성장하지 못한다는 것을 알 수 있었다.⁷⁾

우리는 열처리 시 산소를 15 sccm으로 공급함으로써 결정성장이 양호한 박막을 얻었고, 누설전류는 가장 낮은 8.9×10^{-7} A/cm²와 가장 높은 잔류분극(2Pr) 11.8 uC/cm²의 값을 얻었으며 항전계는 58.9 kV/cm 값을 나타내었다.

이 결과를 통해서 우리는 rf-magnetron sputter 방식으로 FRAM 응용을 위한 소자 제작 시 열처리 조건에 대하여 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] B. P. Zang, "Preparation and ferroelectric properties of PZT thin Films C.S.D.P", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 109, p. 299, 2001.
- [2] Y. Park, "A Study on PZT Thin Films Capacitor and Their Bottom Electrodes", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 12, p. 592, 1999.
- [3] 김정환, 이재형, 문형무, "PLD를 이용한 강유전체(PZT, PST, PT)/YBCO 박막 구조의 제작과 전기적인 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회논문지, 11권 7호, p. 541, 1998.
- [4] P. X. Yang, "Pulsed Laser Deposition Preparation and Properties of SBT Thin Films", Thin Solid Films, Vol. 305, p. 48, 1997.
- [5] T. W. Noh, "La-substituted Bi, Ti for use in non-volatile memories", Nature, Vol. 401, p. 682, 1999.
- [6] U. Chon, "Fatigue-free behavior of highly oriented BLT Thin Films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si by MSD", Applied Physics Letters, Vol. 78, No. 5, p. 658, 2001.
- [7] S. Shin, U. H. Pi, D. J. Kim, B. S. Kang, T. W. Noh, Z. G. Kim, "Investigation on hydrogen annealing effect for various ferroelectric films by electric force microscope", Applied Surface Science, Vol. 188, p. 411, 2002.
- [8] E. Tokumitsu, T. Isobe, "Fabrication and Characterization of Metal Ferroelectric Metal Insulator Semiconductor Structure Using Ferroelectric BLT films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, p. 5576, 2001.
- [9] Y. Hou, X. H. Xu, "BLT Thin Films Prepared on Si(100) by Metalorganic Decomposition Method", Applied Physics Letters. Vol. 78, p. 1733, 2001.
- [10] 김경태, 김창일, "FRAM 응용을 위한 BLT박막의 제작 및 특성", 전기전자재료학회 추계학술대회논문집, Vol. 14, No. 1, p. 565, 2001.
- [11] N. Ichinose, M. Nomura, "Electrical Property of (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ Based Thin Films Prepared by RF Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, p. 4960, 1996.