

## 반도체 소자용 SBT 박막의 후속 열처리 특성

오용철, 김기준\*, 전동근\*, 홍선표\*, 김상진\*, 송자윤\*, 이준웅

광운대학교, 인천전문대학\*

### Annealing Temperature Properties of SBT Thin Film for Semiconductor Device

Yong-Cheul Oh, Ki-Joon Kim\*, Dong-Keun Jeon\*, Sun-Pyo Hong\*, Sang-Jin Kim\*, Ja-yoon Song\*  
and Joon-ung Lee  
Kwangwoon Uni., Incheon City Col.\*

#### Abstract

The SBT( $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) thin films for semiconductor device were deposited on Pt-coated Pt/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  wafer by RF magnetron sputtering method at  $400[^\circ\text{C}]$  and annealed at the temperature range from  $600[^\circ\text{C}]$  to  $850[^\circ\text{C}]$ . The top electrodes(Pt) were deposited on SBT thin film by DC sputtering method. The crystallinity of SBT thin films were increased with increase of annealing temperature in the temperature range of  $600[^\circ\text{C}]$ ~ $850[^\circ\text{C}]$ . The annealing temperature properties were to be most excellent in the case of annealed SBT thin film at  $750[^\circ\text{C}]$ . And, the maximum remanent polarization( $2P_r$ ) and the coercive electric field( $E_c$ ) at annealing temperature of  $750[^\circ\text{C}]$  obtained about  $11.60[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$  and  $48[\text{kV}/\text{cm}]$ , respectively. Specially, it was seen that fatigue properties does not change in  $10^{10}$  switching cycle.

**Key Words :** SBT, RF 마그네트론 스퍼터링

#### 1. 서론

최근 개발된 여러 가지 프로세스 기술을 이용하여 만든 이 강유전체 박막은 반도체 소자에 집적화 시킬 수 있는 가능성을 보여주고 있기 때문에 새로운 전자 소자의 개발 전망이 매우 밝다. 특히 강유전성을 이용한 비휘발성(non-volatile) 기억소자, 높은 유전율을 이용한 메모리소자(FRAMS)와 electro-optic 소자 및 IR 감지기 등은 상업적으로는 물론 방위 산업에까지 다양한 응용이 기대되고 있다.<sup>[1],[2]</sup> 이러한 여러 가지 잠재적인 응용력 때문에 활발하게 연구되어온 강유전체는 여러 가지가 있으며 강유전체 물질중 특히  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)와 같은 강유전체는 강유전성, 압전성 및 초전성 등의

우수한 특성을 가지고 있고 기존의  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 가 도핑된  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PNZT)에 비해 높은 유전율( $\sim 500$ )을 지니며 누설전류를 방지할 수 있어서 유망한 것으로 알려져 있다.<sup>[3]-[4]</sup>

복합산화물인 SBT 강유전체 박막은 PZT 강유전체 박막에 비해 fatigue 특성이 우수하여  $10^9$  cycle 이상 되고, 누설전류가  $10^{-8}[\text{A}/\text{cm}^2]$ 으로 매우 우수하게 보고되고 있다. 그러므로 이러한 강유전체 소자의 높은 유전율과 분극에 있어서의 hysteresis 현상을 이용하여 여러 가지로 응용이 가능하며 그 소자로 non-volatile memory, 고집적 DRAM등을 예로 들 수 있다. 기본적으로 non-volatile memory의 응용인 경우는 hysteresis 현상을 이용하는 것이고 고집적 DRAM의 경우에는 높은 유전율을 이용하는 것이다. 이러한 비휘발성 메모리 소자와 강유전체 기억소자(FRAM)등을 실용화하는데 무엇보다도 강유전체에 대한 충분한 연구가 필요한 것이다.

따라서 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여, 제작된 시료를 대상으로 후속 열처리 온도에 따른 분석을 통한 후속 열처리 특성을 조사 보고한다.

## 2. 실험

### 2.1 SBT 타겟 제조

본 연구에서는 타겟을 제작하기 위하여  $\text{SrCO}_3$  (99.99[%]),  $\text{Bi}_2\text{CO}_3$ (99.9[%]),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (99.99[%]) 등의 시료를 사용하였으며 타겟의 제조과정은 그림 1과 같다.

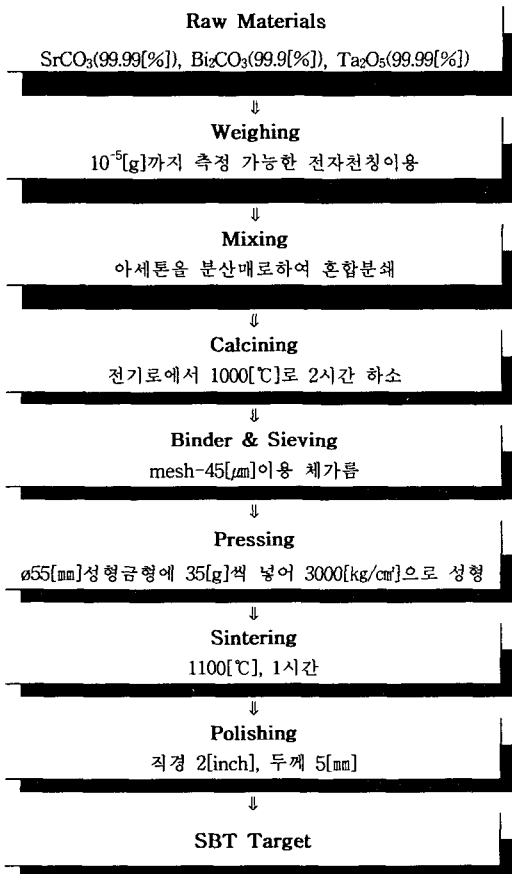


그림 1. 타겟의 제조과정.

### 2.2 SBT 박막 제조

본 연구에서는 구조적 및 전기적 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 SBT 박막을 제조하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링을 사용하였다.

SBT 타겟을 RF 스퍼터링 장치의 타겟 홀더에 부착한

후에 RF 스퍼터 장치 내부의 기관과 타겟의 거리는 40 [mm]로 하였다. 사용된 기관은 비저항값이  $10^{-35}[\Omega\text{cm}]$ 인 P-type Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 실리콘 웨이퍼이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였다. 이렇게 실리콘 웨이퍼를 초음파 세척기로 표면의 잔류 불순물을 깨끗이 세척한 후 마스크를 씌워 기관에 고정하였다. 안정된 플라즈마 상태를 유지하기 위해 산소와 아르곤 가스 분위기에서 셔터를 닫고 30분 동안 예비 스퍼터링을 하였으며, 기관온도 400[°C]에서 SCT 박막을 제조하였다. 또한 600[°C]에서 1분동안 열처리하였으며 상부전극은 스퍼터링법과 열증착법을 이용하여 증착하였다.

$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 박막을 증착하기 위하여 기관은 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si을 사용하였으며 표 1과 같은 조건으로 400[°C]의 기관온도에서 증착하였다. 증착된 박막은 600[°C]~850[°C]에서 30분간 열처리하였으며, α-step으로 측정된 최종박막의 두께는 약 300[nm]였다.

표 1. 스퍼터링 조건.<sup>[5]</sup>

Sputtering Condition	Values
Target	SBT(2 [inch])
Substrate	P-type Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si
Base pressure	$5 \times 10^{-6}$ [Torr]
Working pressure	$2 \times 10^{-2}$ [Torr]
RF power	100[W]
Annealing temperature	600[°C]~850[°C]
Ar : O <sub>2</sub>	1 : 1
Annealing time	30[min]

### 2.3 후속 열처리 특성 측정

다양한 열처리온도에서 열처리하여 SBT 박막에 대한 결정립의 구조, 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM: Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

또한 증착된 박막의 기관 온도 및 열처리 온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 CuK-ALPHA1을 타겟으로한 X-ray 회절분석법(XRD: X-ray Diffraction)을 이용하여 분석하였다. 이때의 조건은  $2\theta[20 \sim 60\text{deg}]$ ,

인가해준 전압과 전류는 1[kV], 40[ $\mu$ A], 스캔 스피드 (Scan speed)는 15[deg./min], 스캔 스텝(Scan step)은 0.1[deg.]로 하였다.

SBT 박막의 강유전체 특성을 측정하기 위하여 상부전극은 직경이 0.1[mm]인 mask를 이용하여 SBT 박막 위에 Pt를 DC sputtering하여 증착한 후, 열처리한 온도와 같은 온도에서 다시 열처리하였다. 이렇게 제조된 박막의 강유전 특성인 P-E(Polarization-electric field) 이력곡선 및 피로특성은 Radiant 사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 후속 열처리에 따른 구조적 특성

그림 2는 400[ $^{\circ}$ C]에서 증착한 후, 600[ $^{\circ}$ C]~850[ $^{\circ}$ C]에서 열처리한 SBT 박막의 x-ray 회절모양이다. 그림으로부터 열처리 온도가 증가할수록 (105) 피크는 증가하는 것을 볼 수 있으며, 750[ $^{\circ}$ C] 이후에는 거의 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, 열처리 온도가 650[ $^{\circ}$ C]이상일 때 SBT 층상구조의 강유전상이 결정화됨을 관찰할 수 있으며, SBT박막의 결정화 및 결정성장은 750[ $^{\circ}$ C]에서 가장 양호한 결정화를 보였다.

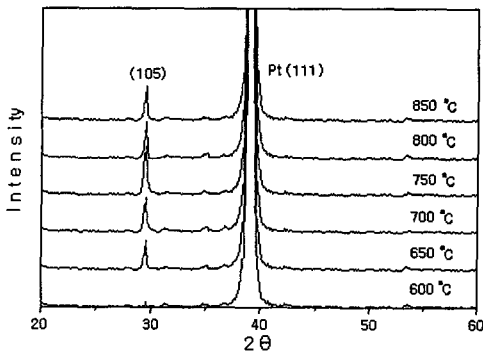


그림 2. 열처리 온도에 따른 X선 회절모양

열처리 온도에 따른 SBT 박막의 미세구조 변화는 그림 3에 나타내었다. SEM 사진으로부터 600[ $^{\circ}$ C]에서 열처리한 박막은 미세한 입자를 보이고 있으며 열처리 온도 증가에 따른 변화는 650[ $^{\circ}$ C]에서 결정화 과정 중에 구형의 작은 입자(grain)는 막대모양으로 입자성장이 일어났으며 750[ $^{\circ}$ C] 이상에서는 결정사이에 기공이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

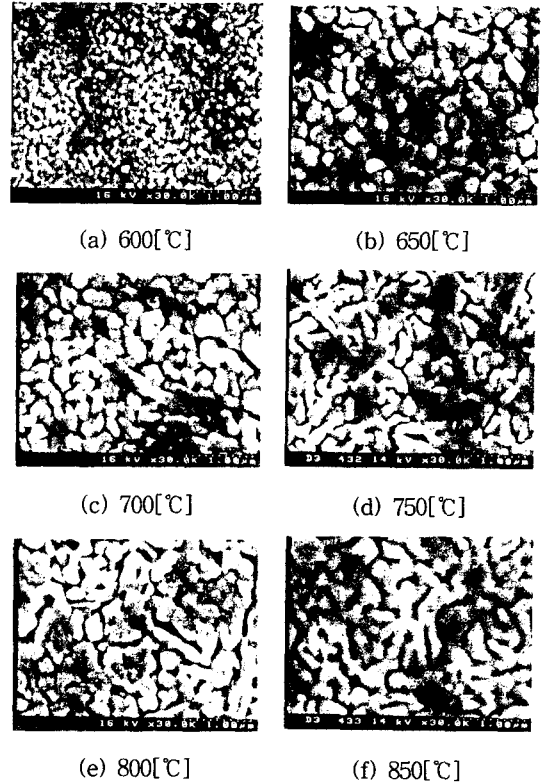


그림 3. 열처리 온도에 따른 SBT박막의 미세구조

#### 3.2 후속 열처리에 따른 강유전체 특성

열처리온도에 따른 P-E 특성의 변화를 측정하여 그림 4에 나타내었으며 그림에서 볼 수 있는 것처럼 600[ $^{\circ}$ C]에서 열처리한 시편의 경우, 거의 선형적인 P-E 특성을 보이고 있으며, 650[ $^{\circ}$ C] 이상의 온도에서 열처리한 시편들은 모두 전형적인 강유전상의 이력곡선을 보이고 있다. 750[ $^{\circ}$ C]에서 열처리한 시편의 P-E 이력곡선이 700[ $^{\circ}$ C]에서 열처리한 시편보다 훨씬 발달된 모양을 보이고 있다. 또한, 750[ $^{\circ}$ C] 이상에서 열처리한 시편들의 P-E 곡선과 750[ $^{\circ}$ C]에서 열처리한 시편은 거의 같은 모양을 보이고 있으며, 열처리온도가 증가함에 따라 잔류분극 값(remanent polarization)은 거의 일정하지만, 최대 분극 값( $P_{max}$ )이 약간씩 감소하면서 포화됨을 볼 수 있다. 열처리 온도가 750[ $^{\circ}$ C]에서 850[ $^{\circ}$ C]로 증가될 때, P-E 곡선이 더욱 포화된 모습을 보이는 것은 750[ $^{\circ}$ C]에서 열처리한 시편의 미세구조에서 볼 수 있는 작은 입자가 사라지고, 층상 페로브스카이트 상이라고 판단되는 막대모양의 입자들만 존재하기 때문이라고 생각된다.

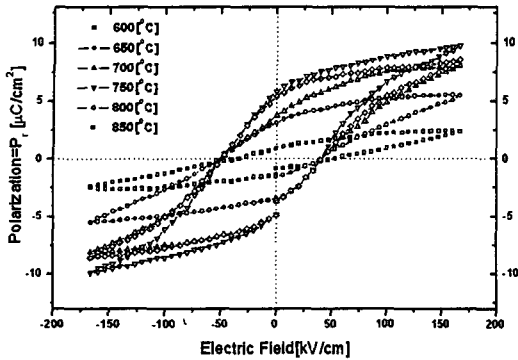


그림 4. 열처리 온도에 따른 P-E 이력곡선

한편, 다양한 온도에서 열처리한 시편에 5[V]를 인가하였을 때의 비휘발성 분극(non-volatile polarization)의 변화를 측정하여 그림 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼,  $10^{10}$  cycle까지 비휘발성 분극이 감소하지 않은 우수한 피로 특성을 보였다. 그러나, Pt/SBT/Pt 커패시터에 있어서는 오히려  $2P_r$  값이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 반복된 분극 스위칭 cycle에 따른 누설전류의 증가에 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

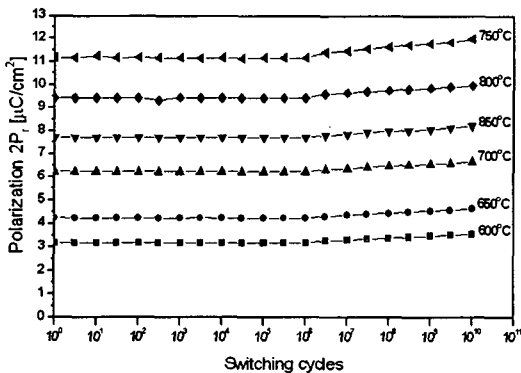


그림 5. 열처리 온도에 따른 피로 특성

#### 4. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제조된 반도체 소자용 SBT 박막의 열처리 온도에 따른 전기적 특성을 연구한 결과

1. X선 회절 분석 및 전자현미경 관찰로부터 SBT 박막은 650[°C] 부근에서 결정화가 시작되어 750[°C]에서 완전한 결정화가 이루어짐을 확인하였다.

2. 650[°C]에서 결정화 과정 중에 구형의 작은 입자(grain)는 막대모양으로 입자성장이 일어났으며 750[°C] 이상에서는 결정사이에 기공이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.
3. 750[°C]에서 열처리된 시료가 가장 우수한 강유전 특성을 나타내었으며, 잔류분극( $2P_r$ )값과 항전계( $E_c$ )는 각각 약  $11.60[\mu C/cm^2]$  과  $48[kV/cm]$ 를 얻었다.
4. 피로 특성 실험에서  $10^{10}$  switching cycle 후에도 거의 열화되지 않는 우수한 특성을 확인하였다.

#### 참고 문헌

- [1] C Bedoya, Ch Muller, F Jacob, Y Gagou, M-A Fremy and E Elkaim "Magnetic-field-induced orientation in Co-doped  $SrBi_2Ta_2O_9$  ferroelectric oxide" J. Phys.: Condens. Matter 14, No.45 pp.11849-11857, 2002.
- [2] Won-Jae Lee, In-Kyu You, Il-suk Yang, Byoung-Gon Yu and Kyoung-Ik Cho, "Phase Formations and Electrical Properties of  $(Sr_xBa_{1-x}) Bi_2Ta_2O_9$  Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, Pt.1, No.9B, pp.5469-5471, 2000.
- [3] Tetsuya Osaka, Tomohisa Yoshie, Takeshi Hoshika, Ichiro Koiwa, Yoshihiro Sawada and Akira Hashimoto, "Control of Crystal Orientation of Ferroelectric  $SrBi_2Ta_2O_9$  Thin Films with Multi-Seeding Layers", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, Pt.1, No.9B, pp.5476-5480, 2000.
- [4] Soichiro Okamura, Masaki Takaoka, Takashi Nichida and Tadashi Shiosaki, "Increase in Switching Charge of Ferroelectric  $SrBi_2Ta_2O_9$  Thin Films with Polarization Reversal", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, Pt.1, No.9B, pp.5481-5484, 2000.
- [5] C-N Cho, J-U Lee "Ferroelectric Properties of SBT Capacitor with Annering Times", TEEM. Vol. 5, No. 2, pp.66-70, 2004.