

## 플라즈마를 이용한 유기금속 화학증착법에 의한 강 유전체 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막의 제조

성낙진 · 김남경 · 윤순길  
충남대학교 재료공학과

### Preparation of Ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films Deposited by Plasma-enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Nak-Jin Seong, Nam-Kyong Kim and Soon-Gil Yoon

Dept. of Materials Eng., College of Eng., Chungnam National University, Daeduk Science Town, 305-764, Taejeon

(1996년 3월 13일 받음, 1996년 12월 17일 최종 수정본 받음)

**초 록** 플라즈마를 이용한 유기금속 화학증착법에 의해 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT) 박막이 제조되었다. X-ray 회절패턴, 미세구조 및 조성분석으로부터 Sr과 Ta bubbling 온도는 120°C로 고정되었으며 Bi bubbling 온도가 변화되었다. Bi bubbling 온도 130°C에서 얻어진 SBT 박막의 유전상수 및 유전손실은 100kHz에서 각각 150과 0.02이며 누설전류 밀도는 20kV/cm에서 약 1.0 × 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>이었다. 이 조건에서 얻어진 SBT 박막의 누설전류 특성은 Poole-Frenkel 기구에 의해서 지배된다. 550°C에서 annealing된 SBT 박막의 잔류분극(*r*<sub>p</sub>)은 9 μC/cm<sup>2</sup>이며 항전계는 70kV/cm이었다.

**Abstract** SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT) thin films were prepared on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Sr and Ta bubbling temperatures were kept at 120°C from X-ray diffraction, microstructure, and compositional analysis of SBT films, respectively. Bi bubbling temperature was varied. SBT thin films deposited at Bi bubbling temperature of 130°C have dielectric constant of 150 and dissipation factor of 0.02 at 100kHz. Leakage current density of films was about 1.0 × 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> at 20kV/cm. Leakage current characteristics of SBT films was controlled by Poole-Frenkel emission. Remanent polarization and coercive field of SBT films annealed at 550°C were 9 μC/cm<sup>2</sup> and 70kV/cm, respectively.

## 1. 서 론

최근 비휘발성 메모리 소자에의 적용을 위한 강유전체 박막은 그들의 안정된 특성으로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다<sup>1-3)</sup>. 이러한 응용을 위해 많은 강유전체 가운데 페로브스카이트 PZT 박막은 높은 Curie 온도와 큰 잔류분극 등의 장점으로 인해 가장 널리 연구되어 왔다. 그러나 PZT는 고밀도, 비휘발성 메모리 소자를 실현하는데 있어 장애요소인 fatigue<sup>4,5)</sup>, retention, imprint<sup>6)</sup>, depolarization 등의 문제를 가지고 있다. 이러한 문제점들은 하부 전극을 산화물 전극을 사용하여 이들 문제의 원인이 되는 결함들을 제거하려는 시도가 진행되어 어느정도 성과를 얻었으나 이러한 경우 누설전류의 상승을 초래하는 또 다른 문제점을 갖게 되었다. 이들 PZT의 문제점을 해결하기 위하여 최근에 Bi층(layer) 페로브스카이트족(perovskite family)을 갖는 강유전체 재료에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다<sup>7-10)</sup>. 이들의 주된 연구 배경은 위의 문제점의 원인이 되는 것으로 추정되는 산소 공공(oxygen vacancy)이나 90° 분역(domain)이 적게 함유되어 있기 때문이고 Bi layer가 열

화를 막아 주는 역할을 하기 때문인 것으로 보고되고 있다.

이들 Bi층(layer) 페로브스카이트족을 갖는 강유전체 박막중 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT) 박막이 주목받게 된 이유는 약 10<sup>12</sup> cycle까지 fatigue 문제가 발생하지 않고 낮은 항전계(coercive field), 낮은 누설전류, 양호한 retention 특성을 갖기 때문이다.

최근까지 Laser Ablation<sup>11)</sup>, Sol-Gel<sup>12)</sup>, MOD<sup>13)</sup>, MOCVD<sup>14)</sup> 등에 의해 연구가 진행되었는데 이러한 방법들 중에서 특히 넓은 면적의 증착과 step coverage, 그리고 치밀한 구조를 갖는 박막의 제조가 가능한 유기금속 화학증착법이 가장 잘 알려진 증착법이다. 그러므로 본 연구에서는 증착 온도를 낮출 수 있는 플라즈마를 이용한 PEMOCVD를 이용하여 SBT를 구성하는 각 성분의 조성변화에 따른 SBT 박막을 제조하여 박막의 결정성과 전기적 특성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기판은 Pt(150nm)/Ti(50nm)/SiO<sub>2</sub>(100nm)/Si로서 구입하여 사용하였다. 반응물인 Sr, Bi

Table 1. deposition conditions of SBT thin film

deposition parameter	range
deposition temperature	550°C
rf power	130Watt
distance between electrodes	3cm
system pressure	2torr
Sr(hfa) <sub>2</sub> tet bubbling temperature	120°C
Sr gas flow rate	80sccm
Bi(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> bubbling temperature	110~145°C
Bi gas flow rate	80sccm
Ta(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>5</sub> bubbling temperature	120°C
Ta gas flow rate	15sccm
O <sub>2</sub> gas flow rate	200sccm
total flow rate	375sccm
deposition time	2h
substrate	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si

그리고 Ta으로서 각각 Sr(hfa)<sub>2</sub>(tet), Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Ta(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>5</sub>이며 반응 기체로는 산소(99.99%)를 사용하였다. SBT의 증착조건을 간략하게 Table 1에 나타내었다. 얻어진 증착층의 결정구조와 미세구조는 각각 X-ray diffractometer(Rigaku, D/MAX-RC, Cu target, Ni filter)와 주사전자 현미경(Hitachi, S-2350)으로 분석하였다. 박막의 전기 및 유전특성을 위하여 증착된 SBT 박막위에 0.1mm직경의 shadow mask를 이용하여 dc sputter로 Pt를 증착하여 MIM(metal-insulator-metal)구조를 형성하였다. 박막의 capacitance-voltage(C-V)와 capacitance-frequency(C-F)는 HP 4192A impedance analyser를, 누설전류 특성은 HP 4145B semiconductor parameter analyser를 이용하였으며 polarization-electric field(P-E)특성은 RT 66A를 이용하여 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ta bubbling온도의 변화에 대한 550°C에서 증착된 SBT박막의 X-ray 회절 패턴을 보여준다. Sr과 Bi의 bubbling온도는 각각 120와 110°C로 고정하였다. Sr의 bubbling온도는 좁은범위에서 Sr의 휘발이 일어나므로 모든 실험에서는 Sr의 bubbling온도를 120°C로 고정하였다. Ta의 bubbling온도가 증가함에 따라 SBT의 (101), (105) 그리고 (110)피크들의 intensity가 증가하고 있다. Ta의 bubbling온도가 증가함에 따라 X-ray 회절강도가 증가함을 확실히 알기 위하여 이들의 미세구조를 Fig. 2에서 나타내었다. Fig. 2에서 보여준 SBT박막의 표면과 단면 미세구조에서보면 Ta bubbling온도가 증가함에 따라 결정립은 조대화되며 증착두께도 250nm에서 1580nm로 증가함을 보여준다. 그러므로 SBT박막의 미세구조 및 박

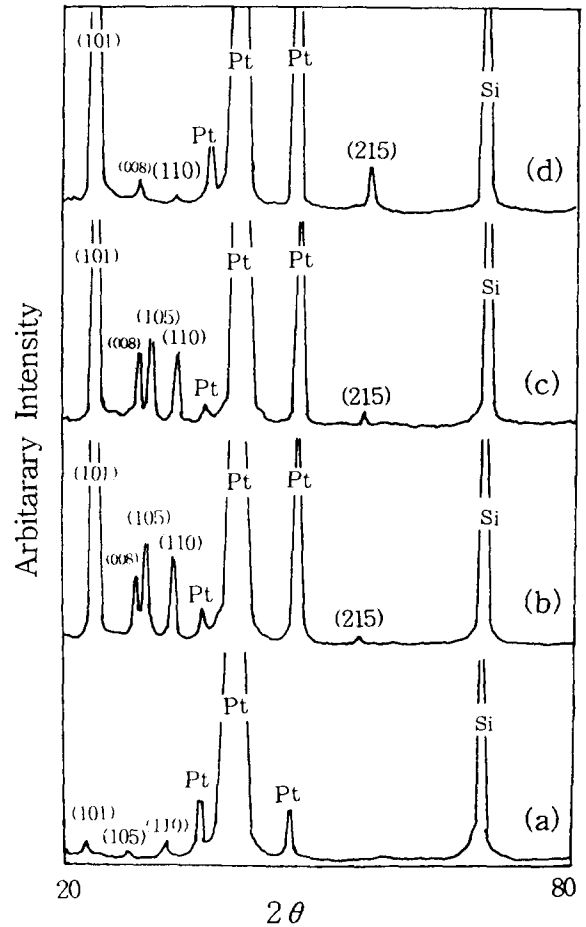


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of films deposited at 550 °C for Ta bubbling temperatures of (a) 120, (b) 130, (c) 140, (d) 150°C (bubbling temperatures of Sr and Bi : 120 and 110°C)

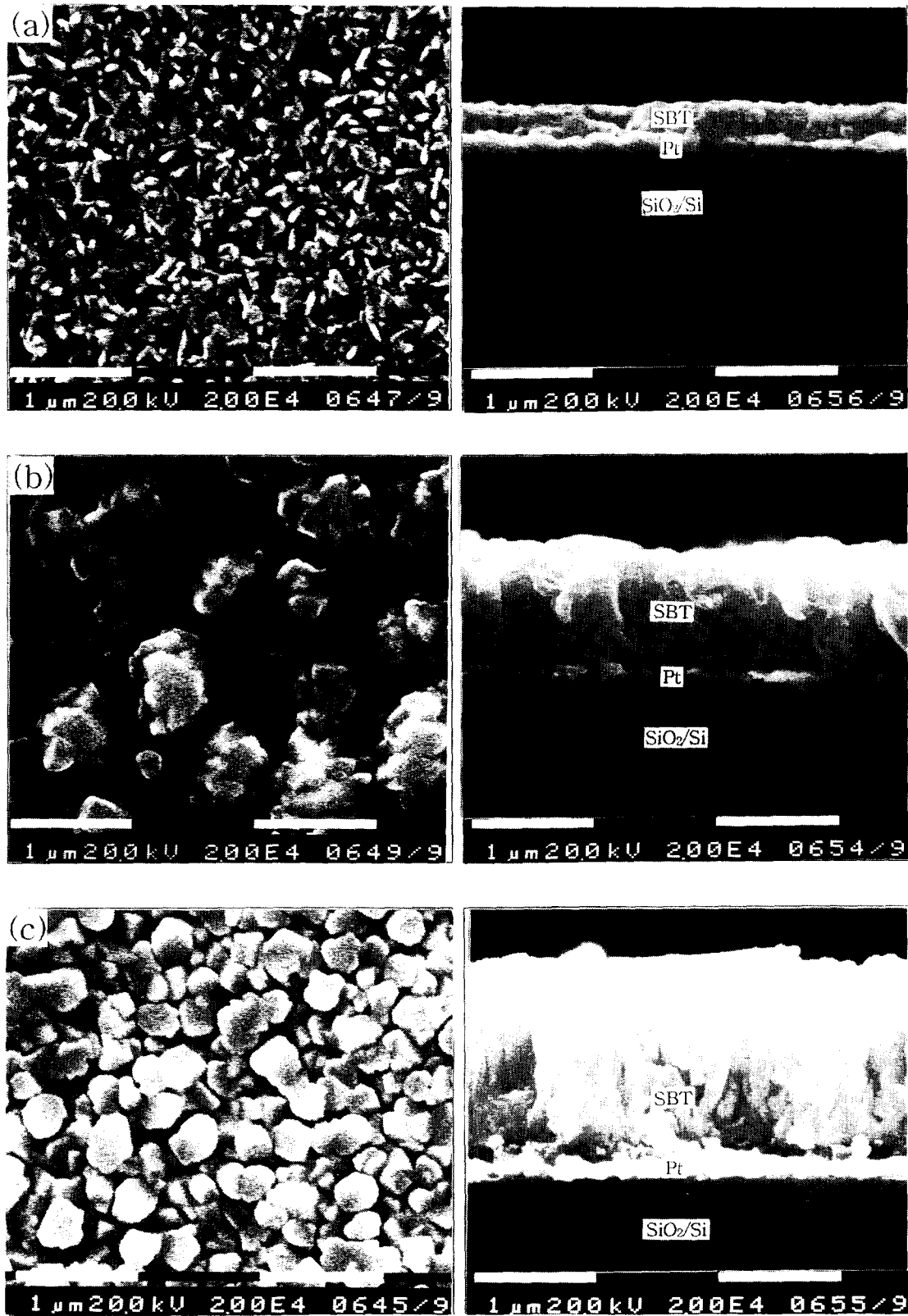


Fig. 2. SEM cross-sectional and surface images of SBT films deposited at 550°C for Ta bubbling temperatures of (a) 120, (b) 130, (c) 140°C

막두께에 Ta함량이 가장 크게 영향을 미치므로 이들의 조절이 중요하다. 그러므로 본 연구에서는 막두께 조절하고

막두께도 약 250nm를 보이는 bubbling온도 120°C로 고정하였다.

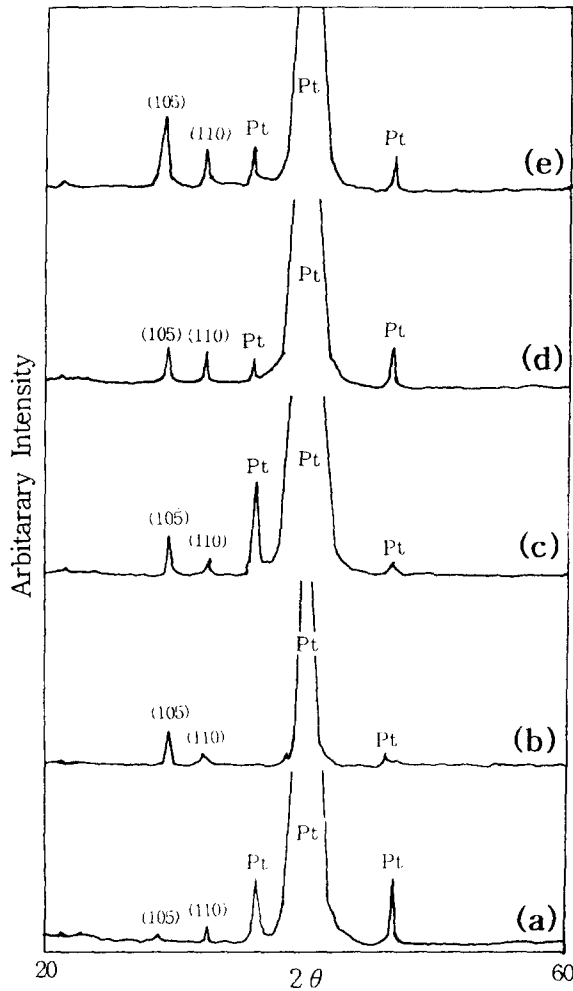


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of SBT thin films deposited at 550°C for Bi bubbling temperatures of (a) 110, (b) 130, (c) 135, (d) 135, (e) 145°C (bubbling temperatures of Sr and Ta: 120 and 120°C)

Fig. 3은 Bi bubbling 온도의 변화에 대한 SBT 박막의 X-ray 회절 패턴이다. Sr과 Ta의 bubbling 온도는 모두 120°C로 유지하였다. Fig. 3에서 보여주듯이 Bi 양이 증가함에 따라 SBT(105)와 (110) 피크는 비례적으로 증가함을 보여주고 있다. 이 실험 결과는 Watanabe 그룹의<sup>11)</sup> metal-organic decomposition(MOD)법으로 실험한 결과에서 Bi 양이 증가함에 따라 SBT(105)와 (110) 피크의 변화와 비교할때 일치하는 결과를 보여준다. Fig. 4에서는 Bi bubbling 온도가 110과 130°C에서 증착된 SBT 박막의 표면과 단면을 보여주고 있다. Bi bubbling 온도가 증가함에 따라 박막은 더욱더 치밀해지며 박막 두께도 감소함을 (250nm에서 170nm으로) 알 수 있다.

Fig. 5는 Sr과 Ta bubbling 온도를 모두 120°C로 유지한 후에 Bi bubbling 온도 변화에 대한 EPMA 조성 분석의 결과를 보여준다. Fig. 5와 빗금친 영역은 Atsuki 그룹에서 Sol-Gel법으로 제조한 SBT 박막에서 P-E curve가 완전한 saturation을 보이는 조성 영역을 표시한 것이다.

Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>y</sub>Ta<sub>2-x-y</sub>O<sub>9</sub>에서 x는 0.7에서 1.0으로, y는 2.0에서 2.6까지의 변화를 보이며 Ta는 2.0으로 고정하였다. 본 연구에서는 Bi bubbling 온도가 증가함에 따라 Sr 상대량은 감소하며 Bi 함량은 증가함을 보여준다. 그러나 Bi bubbling 온도가 150°C에서도 연구 그룹이 발표한 조성에도달하지 못하고 있다. 이 온도 범위에서 전기적 특성이 조사되었다.

Fig. 6은 Bi bubbling 온도의 변화에 따른 SBT 박막의 유전상수와 유전손실의 주파수 변화에 따른 변화를 보인다. Bi bubbling 온도가 130°C일 때 박막의 조성은 Sr<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>Ta<sub>1.8</sub>O<sub>9</sub>이며 증착 두께는 약 170nm이었다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 거의 일정한 값을 보이며 유전손실도 안정한 값을 보인다. Bi bubbling 온도가 130°C일 때 유전상수 및 유전손실은 각각 100kHz에서 150과 0.02를 나타내고 있다.

Fig. 7은 Bi bubbling 온도 변화에 따른 SBT 박막의 누설 전류 특성을 보이고 있다. Bi 온도가 증가함에 따라 누설 전류 밀도는 낮은 값을 보이며 20kV/cm의 전기장에서 Bi 온도가 130°C일 때 약 1.0×10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup>을 보인다. Bi 온도에 관계없이 누설 전류 밀도는 저 전기장 하에서는 직선적으로 증가한다고 전기장 하에서는 비 직선적인 관계를 보인다. 이와 같은 고 전기장 하에서 비 직선적인 관계는 다른 누설 전류 기구에 의해서 지배된다고 보고되었다<sup>14)</sup>. 즉, 누설 전류 밀도가 전기장의 1/2승으로 도시될 때에 박막은 Schottky와 Poole-Frenkel에 의해서 지배된다고 한다. Schottky emission은 전극과 박막계면에서 생기는 표면상태나 일함수(work function)의 차이에 의해서 생기는 것이며 Poole-Frenkel emission은 bulk effect로서 bulk내의 결함들에 갇혀 있던 전자들이 고 전기장 하에서 진동대로 진동되는 기구를 말한다. 그러므로 박막의 누설 전류 밀도를 전기장의 함수로 표현하여 두 기구를 설명하려면 측정시 측정 분극을 변화시켰을 때에 변화를 관찰하여 나타낼 수 있다. 즉, top 전극에 +를, 하부 전극에 -를 가한 경우를 positive라고 하면, top 전극에 -를, 하부 전극에 +를 가한 경우를 negative라 한다. 이와 같은 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8은 Bi bubbling 온도가 130°C에서 얻어진 박막의 누설 전류 특성을 보인다. Fig. 8에서 보여준 것처럼 고 전기장 하에서 극성에 관계없이 누설 전류 밀도가 일치함을 보여주고 있다. 일반적으로 박막의 누설 전류 밀도가 Schottky emission에 의해서 지배될 때에는, 이 경우 전극과 박막의 계면 특성이므로, 고 전기장 하에서는 극성에 크게 의존하게 된다. 그러나 박막이 Poole-Frenkel에 의해서 지배될 때에는, 이 경우 bulk에 갇혀 있는 전자의 선도 특성이므로, 고 전기장 하에서 극성에 관계없이 일치하는 결과를 갖게 된다. 그러므로 본 연구에서 얻어진 SBT 박막의 누설 전류 기구는 Poole-Frenkel에 의해서 지배됨을 알 수 있다.

Fig. 9은 증착 온도 550°C에서 얻어진 박막을 상부 전극을 임펠 후 550°C, 산소 분위기에서 30분 annealing한 후 측정

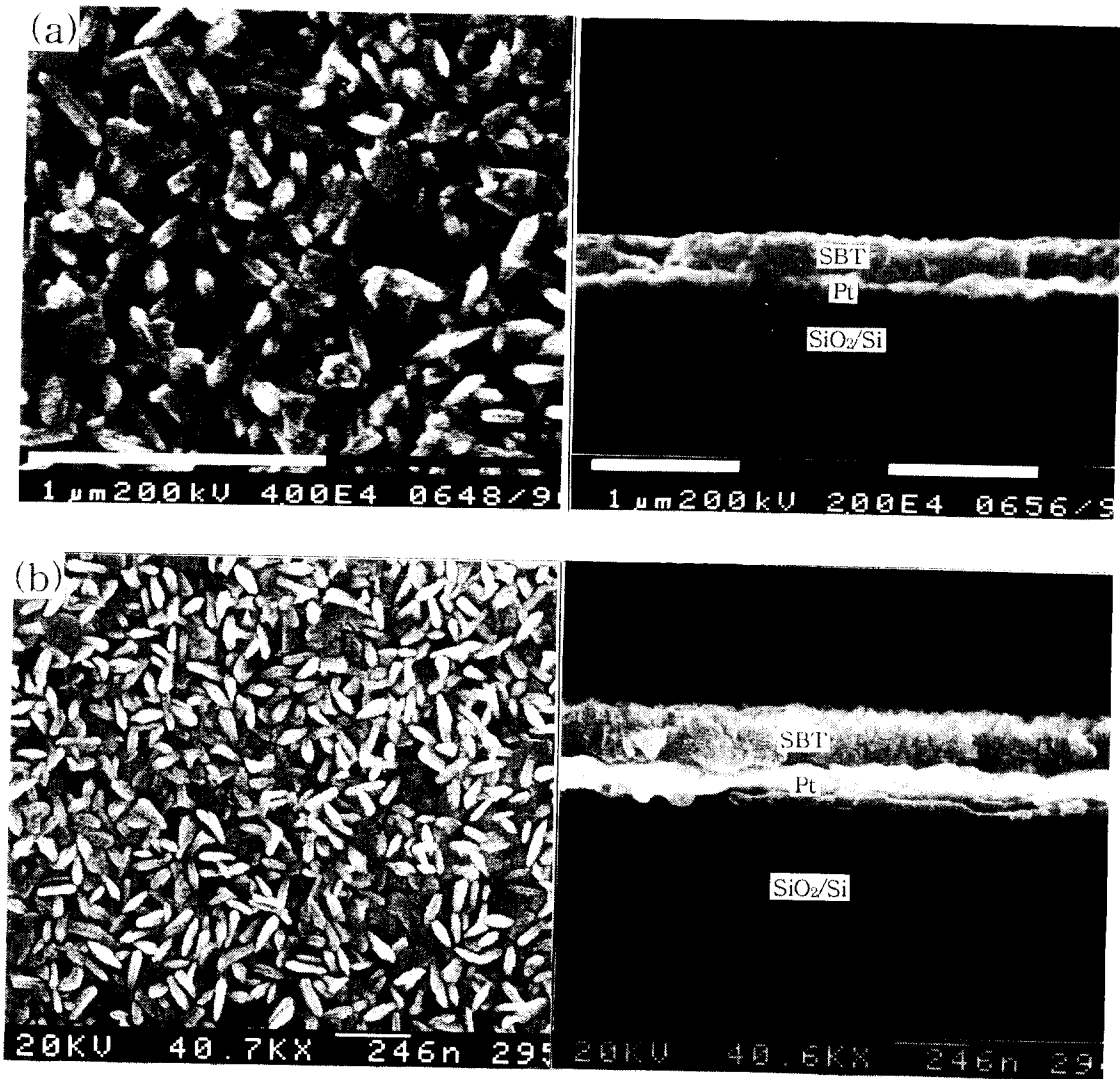


Fig. 4. SEM cross-sectional and surface images of SBT films deposited at 550°C for Bi bubbling temperatures of (a) 110, (b) 130°C

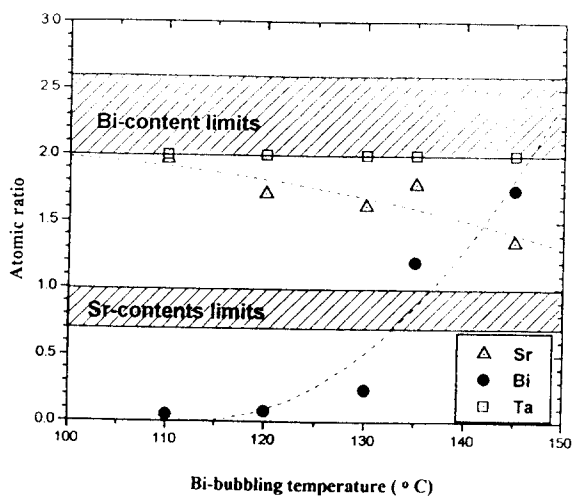


Fig. 5. Atomic ratios of Sr, Ta, and Bi with various Bi bubbling temperatures.

한 P-E curve를 보여준다. 이 경우 증착조건은 Bi, Sr, Ta

bubbling온도들은 각각, 130, 120, 120°C이며 박막의 두께는 약 170nm였다. Annealing한 이유는 상부전극과 박막과의 접착력을 향상시키기 위하여 수행하였다. 아직까지 완전히 saturation 되지는 못하지만 강 유전특성을 보이는 박막임을 알 수 있다. 이 박막의 잔류분극(P<sub>r</sub>)은 9fC/cm이며 항전계(coercive field)는 70kV/cm이다.

#### 4. 결 론

PEMOCVD에 의해서 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si위에 SrBiTaO<sub>7</sub> 박막을 제조하여 미세구조 및 상형성, 전기적 특성을 측정하였다. X-ray회절분석 및 조성분석을 통하여 Ta와 Sr의 bubbling온도는 120°C로 고정하였으며 Bi bubbling 온도를 변화시켰다. Bi bubbling온도 130°C에서 얻어진 박막은 매우 치밀한 구조를 보이며 100kHz의 주파수에서 유전상수 및 유전손실은 각각 150과 0.02를 보였으며 20kV/cm의 전기장에서 누설전류 밀도는 약 1.0 × 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>을 보였다. 이 조건에서 얻어진 SBT박막의 누설전류 특성은

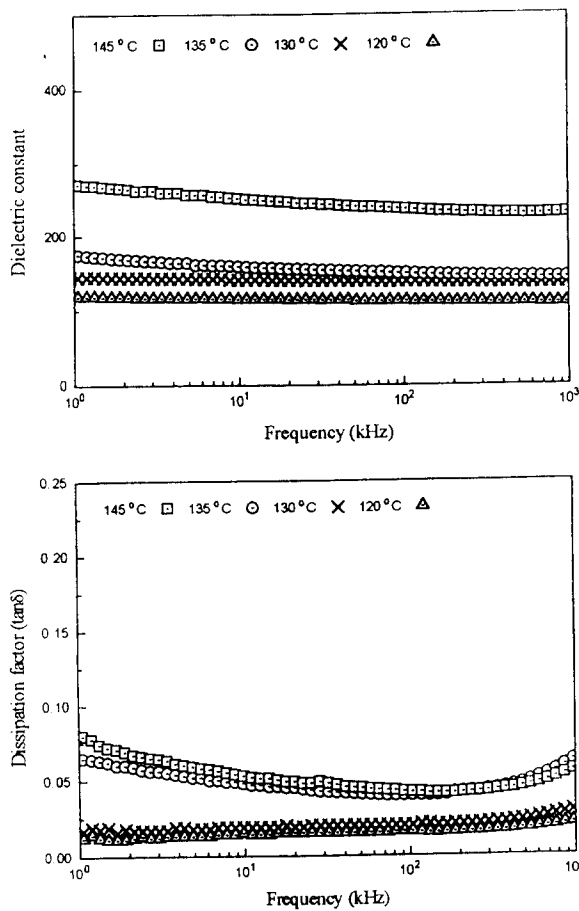


Fig. 6. Dielectric properties versus Applied frequency for various Bi bubbling temperatures. (Sr and Ta bubbling temperatures : 120 and 120°C, respectively)

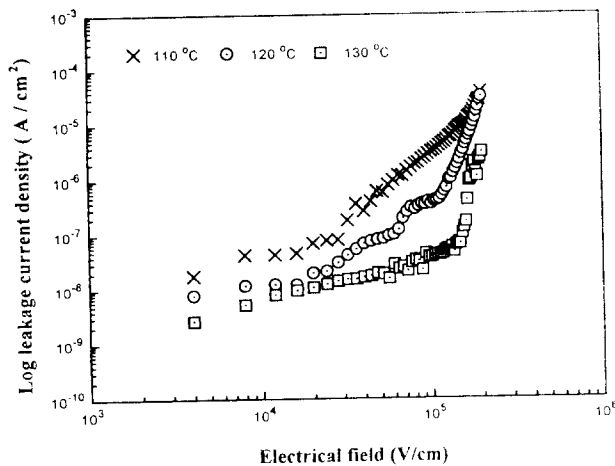


Fig. 7. Dependency of leakage current density on the applied electric field for various Bi bubbling temperatures. (The same deposition condition as Fig. 6)

Poole-Frenkel emission에 의해서 지배됨을 알 수 있다. Bi bubbling 온도 130°C에서 얻어진 박막을 550°C에서 annealing 한 후에 얻어진 박막의 잔류분극(P<sub>r</sub>)은 9 μC/cm<sup>2</sup>이며 항전계(coercive field)는 70kV/cm이다.

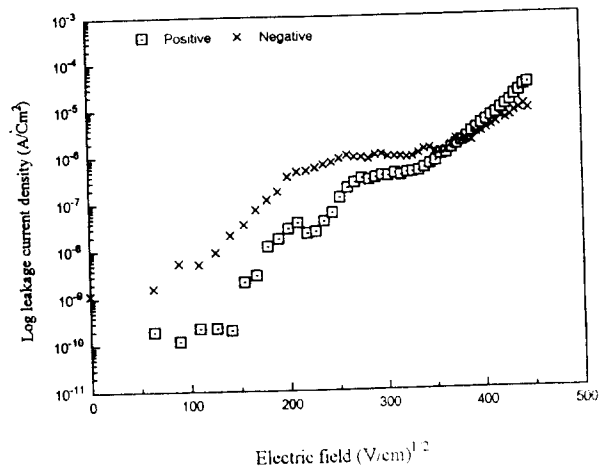


Fig. 8. Log leakage current density versus (Electric field)<sup>1/2</sup> (Bi bubbling temperature : 130°C).

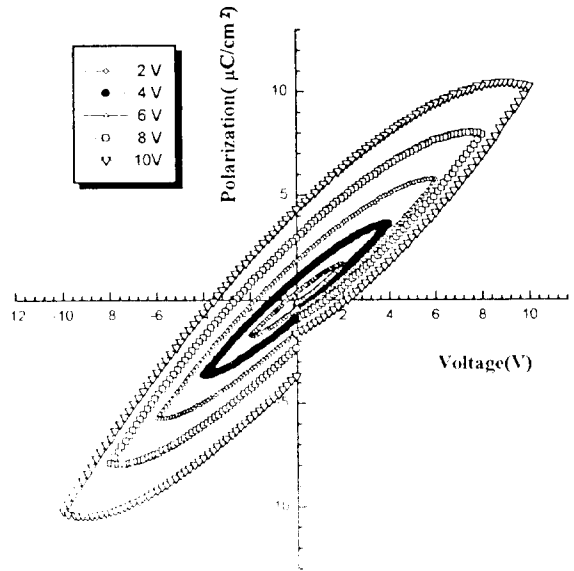


Fig. 9. P-E curve of SBT thin films annealed at 550°C. (The same deposition condition as Fig. 8)

REFERENCE S

1. J.F.Scott and C.A.Araujo, Science, 246, 1400 (1989).
2. S.K. Dey and R.Zuleeg, Ferroelectrics, 108, 37 (1990).
3. G.H. Haertling, J. Vac. Sci Technol., 9, 414 (1991).
4. H.M.Duiker, P.D.Beale, J.F.Scott, C.A.Araujo, B.M. Melnick, J.D.Cuchiario, and L.D. McMillan, J. Appl. Phys., 68, 5783 (1990).
5. T.Mihara, H.Watanabe, and C.A.Araujo, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 3996 (1994).
6. T.Mihara, H.Watanabe, and C.A.Araujo, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 4168 (1993).

7. H.N.Al-Shareef, D.Dimos, T.J.Voyle, W.L.Warren, and B.A.Tuttle, *Appl. Phys. Lett.*, 68(5), 690 (1996).
8. J.J.Lee, C.L.Thio, and S.B.Desu, *J. Appl. Phys.*, 78 (8), 5073 (1995).
9. H.Tabata, H. Tanaka, and T.Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 5146 (1995).
10. R.Dat, J.K.Lee, O.Auciello, A.I.Kingon, *Appl. Phys. Lett.*, 67(4), 572 (1995).
11. T.Atsuki, N.Soyama, T.Yonezawa, and K.Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 5096 (1995).
12. H.Watanabe, T.Mihara, H.Yoshimori, and C.A.Paz de Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 5240 (1995).
13. T.Li, Y.Zhu, S.B.Desu, C-H.Peng, M.Nagata, *Appl. Phys. Lett.*, 68(5), 616 (1996).
14. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, New York,(1981).