

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착된 SrBi₂Nb₂O₉ 박막의 전기적 특성에 관한 연구

조금석 · 최훈상 · 이 관 · 최인훈
고려대학교 재료공학과

Electrical Properties of SrBi₂Nb₂O₉ Thin Films deposited by RF Magnetron Sputtering Method

Jin Shi Zhao, Hoon Sang Choi, Kwan Lee and In-Hoon Choi
Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-701

(2000년 11월 23일 받음, 2001년 3월 3일 최종수정본 받음)

초 록 세라믹 타겟인 Sr₂Nb₂O₇(SNO)과 Bi₂O₃을 장착한 RF-마그네트론 스퍼터링을 이용하여 SrBi₂Nb₂O₉(SBN) 박막을 p-type Si(100) 기판 위에 증착하였다. 증착시 두 타겟의 파워비를 조절하여 조성의 변화에 따른 SBN 박막의 구조적 및 전기적 특성을 조사하였다. 증착된 SBN 박막은 700°C의 산소분위기에서 1시간 동안 열처리를 하였으며 상부전극으로 Pt를 증착한 후 산소분위기에서 30분 동안 700°C에서 전극 후열처리를 실시하였다. 증착된 SBN 박막은 700°C 열처리 후에 페로브스카이트 상을 나타냈으며 SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 120 W/100 W 일 때 가장 좋은 전기적 특성을 나타내었다. 이때의 조성은 EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer) 분석을 통하여 확인하였으며 Sr:Bi:Nb의 비가 약 1:3:2임을 나타내었다. 이러한 조성의 Bi 조성을 가진 SBN 박막은 3-9 V의 인가전압에서 1.8 V-6.3 V의 우수한 메모리 윈도우 값을 나타내었으며 누설전류 값은 인가전압 5 V에서 $1.54 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 였다.

Abstract The SrBi₂Nb₂O₉(SBN) thin films were deposited on p-type(100) Si substrates by rf magnetron sputtering to confirm the possibility of Pt/SBN/Si structure for the application of nondestructive read out ferroelectric random access memory (NDRO-FRAM). The SBN thin films were deposited by co-sputtering method with Sr₂Nb₂O₇(SNO) and Bi₂O₃ ceramic targets. The SBN thin films deposited at room temperature were annealed at 700°C for 1hr in O₂ ambient. The structural and electrical properties of SBN with different power ratios of targets were measured by x-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), capacitance-voltage(C-V), and current-voltage(I-V). The C-V curves of the SBN films showed hysteresis curves of a clockwise rotation showing ferroelectricity. When the power ratio of the SNO/Bi₂O₃ targets was 120 W/100 W, the SBN thin films had excellent electrical properties. The memory window of SBN thin film was 1.8 V-6.3 V at applied voltage of 3 V-9 V and the leakage current density was $1.5 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ at applied voltage of 5 V. The composition of SBN thin films was analyzed by electron probe X-ray micro analyzer(EPMA) and the atomic ratio of Sr:Bi:Nb with power ratio of 120 W/100 W was 1:3:2.

Key words: SrBi₂Nb₂O₉, NDRO-FRAM, memory window

1. 서 론

최근 전원의 공급이 없어도 데이터가 손상되지 않는 비휘발성 메모리로서 FRAM (Ferroelectric Random Access Memory)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. FRAM은 비휘발성 특성과 더불어 빠른 동작 속도, 저전압 동작, 10¹² 이상의 기록가능 횟수 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 FRAM의 capacitor로써 강유전체 물질인 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)가 높은 잔류분극, radiation hardness, 높은 큐리 온도, 저온 성장 등의 측면에서 가장 각광 받는 물질이었다.¹⁾ 그러나 PZT는 10^{7,8}회 cycle 전후에서 심각한 피로현상(fatigue property)이 일어나 FRAM의 피로특성 요구 조건의 10¹²회 cycle 이상을 만족시키지 못한다.^{3,4)} 이 피로 특성을 물질자체의 문제로 보고 SrBi₂Ta₂O₉(SBT), SrBi₂

Nb₂O₉(SBN)와 같은 Bi 층상구조를 가진 새로운 강유전성 물질을 사용하여 피로현상을 해결하려는 연구가 진행되고 있다. SBT 및 SBN은 PZT에 비해 잔류분극 값이 작지만 Bi 산화물 층이 완충층 역할을 하여 피로특성이 우수하다고 알려져 있으며⁵⁾, 작동전압이 낮고 박막두께에 대한 P_r 값의 의존도가 거의 없어 고집적화에 유리한 특성을 가지고 있다.⁶⁾ 그러나 SBT는 공정온도가 800°C 이상으로 기존의 반도체 라인 생산공정을 이용하기에는 너무 높다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 SBT 박막보다 낮은 결정화 온도를 갖는 SBN 박막을 스퍼터링 법으로 증착하였으며 타겟의 파워비에 따른 SBN 박막의 구조적 및 전기적 특성을 측정하였다.

Table. I. The deposition conditions of SBN films.

Targets	Sr ₂ Nb ₂ O ₇ and Bi ₂ O ₃
Base pressure	5 × 10 ⁻⁶ torr
Sputtering pressure	2 × 10 ⁻³ torr
Substrate Temperature	Room Temp
RF power(SNO/Bi ₂ O ₃)(W)	120(W)/(120,100,80)W
Sputtering gas flow ratio (Ar/O ₂)	2/1
Sputtering gas flow(Ar + O ₂)	30 sccm

2. 실험 방법

본 연구에서는 rf magnetron co-sputtering 장비를 사용하여 SBN 박막을 상온에서 p-type Si(100) 기판에 증착하였고, co-sputtering을 위해 Sr₂Nb₂O₇ (SNO)와 Bi₂O₃ 세라믹 타겟을 사용하였다. SBN 박막의 증착 조건은 Table 1에 나타내었다. 증착 후 SBN 박막을 산소분위기에서 1시간 동안 700°C에서 열처리하였다. 백금을 상부 전극으로 증착하여 MFS (metal/ferroelectric/semiconductor) 구조를 제작하여 전기적 특성을 측정하였다. 상부 전극 증착은 순도가 99.99% 인 직경 2인치 백금 타겟에 전압 400 V 및 전류 0.1 A로 40 W의 직류 스퍼터링법으로 플라즈마 방전을 하여 증착시켰으며, 전극의 두께는 약 100~120 nm 였다. 상부전극을 증착한 후 같은 열처리조건에서 30분 동안 후열처리를 실시하였다. 박막의 결정성은 Cu-Kα X-선 회절 장치 XRD (X-ray Diffraction)를 이용하였다. 표면 결정립의 성장 거동을 살펴보기 위해서 전자현미경 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy : FE-SEM)을 사용하였다. 그리고 증착된 박막의 정량 분석을 위하여 EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer)을 이용하였다. 박막의 전기적 특성은 Hewlett Packard 사의 HP 4280A 와 HP4140B를 이용하여 C-V (capacitance-voltage) 와 I-V (current-voltage)를 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. XRD 분석

Figure 1 (a), (b), (c)는 Sr₂Nb₂O₇(SNO) 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 각각 120 W/120 W, 120 W/100 W, 120 W/80 W 일 때 증착된 SBN 박막을 700°C의 산소분위기에서 1시간 동안 열처리한 후 XRD 측정결과이다. SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 120 W/120 W, 120 W/100 W인 Fig. 1 (a), (b)의 경우 완전한 perovskite 구조를 갖는 다결정상으로 결정화되었고 28.5°에서 (008) 면을 주 방향으로 가지며 성장하였다. 하지만 Fig. 1 (c)은 SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 120W/80W 인 경우 불완전하게 결정화되어 Fluorite 구조를 가졌으며 Bi 조성의 감소로 인한 완전한 결정을 이루지 못한 것으로 여겨진다. Bi₂O₃ 타겟의 파워가 감소함에 따라 (008) 피크 강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. Bi₂O₃ 타겟의 파워가 120

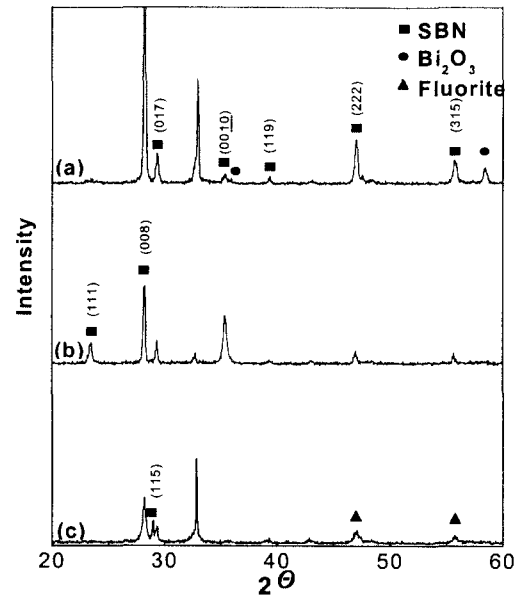


Fig. 1. XRD pattern of SBN/Si thin films after annealing at 700 °C for 1hr ; (a) SNO/Bi₂O₃= 120 W/100 W, (b) SNO/Bi₂O₃= 120 W/100 W, and (c) SNO/Bi₂O₃= 120 W/80 W power ratios of targets during the SBN sputtering.

W 일 때 Bi 조성의 과잉으로 인한 Bi₂O₃ 피크가 발견되었지만 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 100 W 일 때는 발견되지 않았다. 따라서 파워비 120 W/100 W에서 가장 좋은 결정성을 가지며 SBT 보다 낮은 700°C에서 결정화가 이루어 질 수 있음을 확인하였다.

3-2. SBN 박막의 표면 분석

Figure 2는 두 타겟에 걸리는 파워비에 따른 SBN 박막의 표면을 FE-SEM로 관찰 한 결과이다. Fig. 2 (a), (b)는 SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워비가 각각 120 W/ 120 W, 120 W/100 W 일 때 크고 치밀한 구형 결정립이 보였으며, 큰 차이를 보이지는 않았다. 다만 Fig. 2 (c)는 SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워비가 120 W/ 80 W 일 때 고르지 못한 거친 표면이 관찰되었다. 이러한 결과는 앞의 XRD 결과에서 보았듯이 완전한 결정을 이루진 못한 결과로 생각되어진다.

3-3. Pt/SBN/Si 구조의 전기적 특성분석

SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟에 가한 파워비에 따라 성장된 SBN 박막의 전기적 특성을 조사하기 위해 스퍼터링 방법으로 상부전극 Pt를 증착하였다. Fig. 3 은 상부전극 Pt 증착 후 산소분위기 700°C에서 30분 동안 후열처리한 Pt/SBN/Si 구조의 C-V 측정결과이다. C-V 측정결과 SBN 박막은 강유전성을 나타내는 시계방향의 이력곡선을 나타 내었다.

Figure 4는 Fig. 3에서의 메모리 윈도우 값을 인가전압에 대해 나타낸 것이다. 각각의 경우 5 V의 인가전압에서 1.3 V, 3.4 V, 0.8 V의 메모리 윈도우 값을 보였다. SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워비가 각각 120 W/100 W 일 때 가장 큰 메모리 윈도우 값을 얻었다. 이러한 메모리 윈도우 값은 SBN 박막을 사용한 타 논문에서 보고한 값보다 훨씬

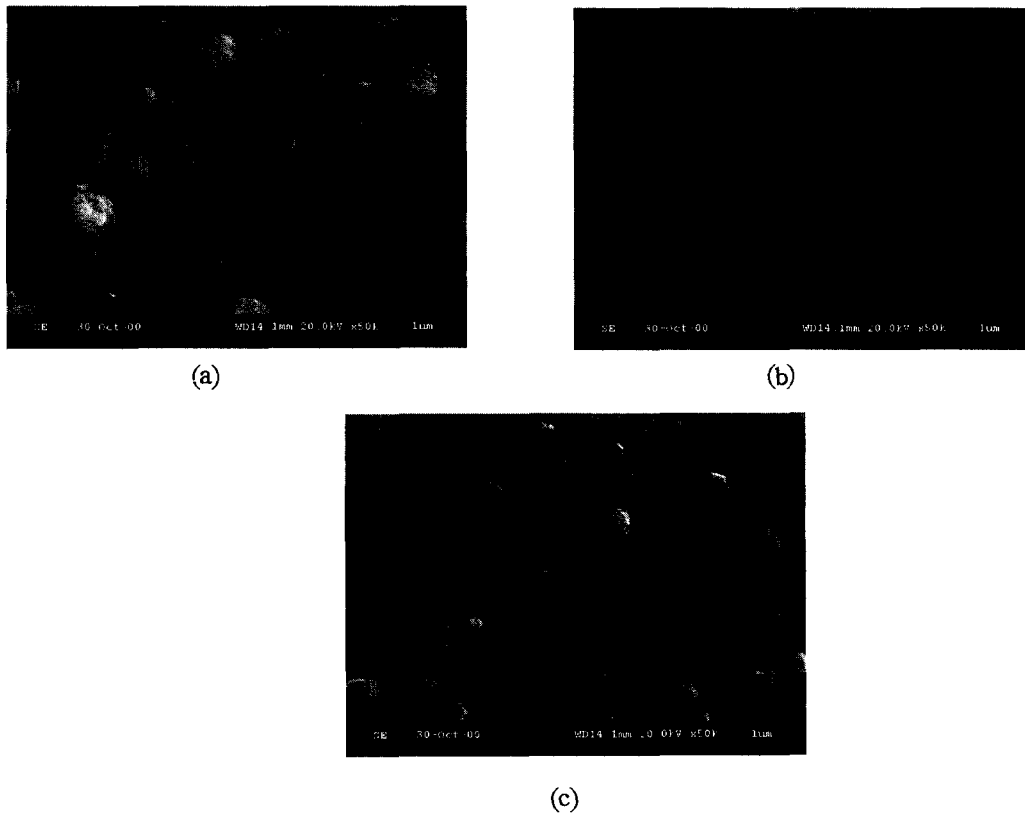


Fig. 2. FE-SEM surface photographs of SBN/Si thin films after annealing at 700°C for 1hr ; (a) SNO/Bi₂O₃= 120 W/100 W, (b) SNO/Bi₂O₃= 120 W/100 W, and (c) 120 W/80 W power ratios of targets during the SBN sputtering.

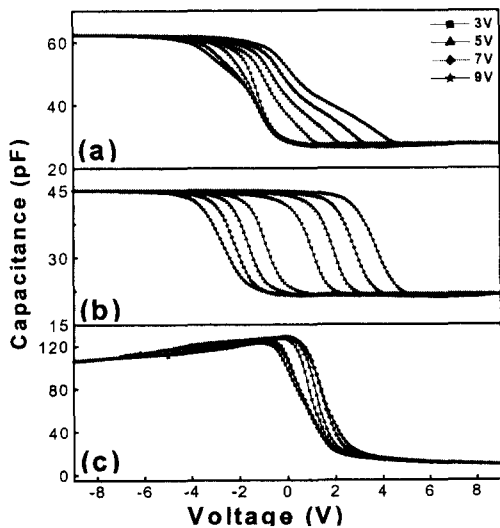


Fig. 3. C-V characteristics of Pt/SBN/Si structure after annealing at 700°C for 1hr ; (a) SNO/Bi₂O₃= 120 W/100 W, (b) SNO/Bi₂O₃= 120 W/100 W, and (c) SNO/Bi₂O₃= 120 W/80 W power ratios of targets during the SBN sputtering.

큰 값을 나타낸다.⁶⁾ 이 값은 일반적으로 강유전체를 사용한 NDRO-FRAM 소자에서 안정적인 동작 특성을 얻기 위해서 필요한 2 V 정도의 메모리 윈도우 값보다 큰 값으로써 낮은 전압에서도 충분히 사용가능한 결과이다. Fig. 3(a)는 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 120 W 일 때 과량의 Bi₂O₃ 인해 전기적 특성이 저하된 것으로 생각된다.⁷⁾ Fig. 3(c)는 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 80 W 일 때 Bi₂O₃ 부족으로 인해 perovskite 상이 아닌 fluorite 상을 가짐으로써 완전한 이

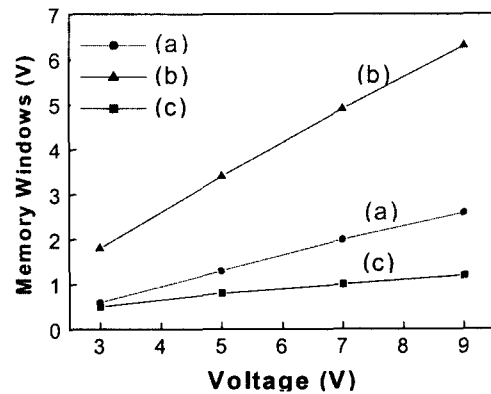


Fig. 4. Memory Windows of Pt/SBN/Si structure after annealing at 700°C for 1hr ; (a) SNO/Bi₂O₃= 120 W/100 W, (b) SNO/Bi₂O₃= 120 W/100 W, and (c) SNO/Bi₂O₃= 120 W/80 W power ratios of targets during the SBN sputtering.

력곡선을 이루지 못한 것으로 생각된다. Fig. 3(b)는 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 100 W 일 때 가장 큰 메모리 윈도우 값을 얻었다. 이것은 충분한 Bi 양이 첨가됨으로써 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 80 W 일 때의 fluorite 상으로부터 perovskite 상으로 결정성장 되었다. 즉 결정성장이 향상됨으로써 전기적 특성이 개선되었다. 그리고 XRD 측정결과에서도 전기적 특성을 저하시키는 이차상이 관찰되지 않았다.

Figure 5(a), (b), (c)는 SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워비가 각각 120 W/120 W, 120 W/100 W, 120 W/80 W로 성장시킨 SBN 박막을 가지는 Pt/SBN/Si 구조의 누설전류 특성을 알아보기 위한 I-V 측정결과이다. 두 타겟

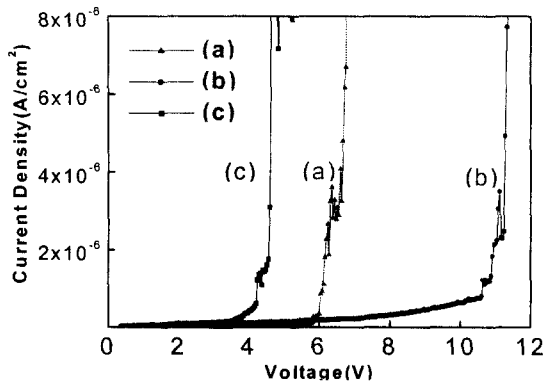


Fig. 5. I-V curves of Pt/SBN/Si structure after annealing at 700°C for 1hr; (a) SNO/Bi₂O₃=120 W/100 W, (b) SNO/Bi₂O₃=120 W/100 W, and (c) SNO/Bi₂O₃=120 W/80 W power ratios of targets during the SBN sputtering.

의 파워비가 120 W/100 W 일 때 가장 좋은 누설전류 값을 보였으며 그때 누설전류 값은 인가전압 5 V에서 $1.54 \times 10^{-7}/\text{cm}^2$ 였다. 그러나 타겟의 파워비가 120 W/120 W, 120 W/80 W 일 때 항복전압이 각각 약 5.8 V, 3.68 V 였다. 이러한 항복전압의 감소는 Bi의 함량이 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. Bi₂O₃ 타겟의 파워가 80 W 일 때 Bi 부족으로 인해 완전한 결정성장이 이루어지지 못하기 때문에 누설전류 특성이 저하된 것으로 생각된다. 너무 과잉한 Bi는 Bi₂O₃ 혹은 Bi 금속상으로 존재하므로 전기적 특성을 저하시킨다는 많은 연구보고가 있다.^{7,8)} 본 실험에서도 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 120 W 일 때 Bi의 과잉으로 인해 Bi₂O₃ 상이 존재하게되므로 누설전류 특성이 저하된 것으로 생각된다. 그러나 Bi₂O₃ 타겟의 파워가 100 W 일 때 증착된 SBN 박막의 XRD 측정결과에서 이차상이 관찰되지 않았으며, 가장 좋은 누설전류 특성을 나타내었다.

3-4. 조성분석

성장된 SBN 박막의 조성을 EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer) 통해 확인하였다. SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워비가 120 W/100 W 일 때 Sr:Bi:Nb의 조성비가 약 1:3:2의 조성으로 분석되었다. 즉 이 조성에서 가장 좋은 구조적 및 전기적 특성을 얻었다. 이러한 Bi-layer 구조의 경우 Bi 양에 따른 구조적 및 전기적 특성의 변화에 관한 많은 연구가 이루어지고 있으며 본 실험에서 확인된 결과처럼 약간의 Bi의 과잉조성이 좋은 구조적 및 전기적 특성을 나타내는 것이 타 문헌에서도 보고되어지고 있다.⁶⁾

5. 결 론

본 실험에서는 SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟을 동시 스퍼터링 방법으로 SBN 박막을 증착하였고, 두 타겟에 걸리는 파워비를 조절하여 조성변화에 따른 SBN 박막의 구조적 및 전기적 특성을 알아보았다.

SNO 타겟과 Bi₂O₃ 타겟의 파워비가 120 W/100 W 일 때 가장 좋은 구조적 및 전기적 특성을 얻었다. 이때 성장된 SBN 박막은 700°C에서 결정화가 이루어졌으며 5 V 인가 전압에서 3.4 V 의 큰 메모리 윈도우 값을 얻었다. 이러한 값은 안정적인 소자 동작을 위해 요구되는 값보다 훨씬 큰 값으로써 소자의 동작 전압을 낮출 수 있을 것이다. 또한 누설전류는 5 V 인가전압에서 약 $1.54 \times 10^{-7}/\text{cm}^2$ 였으며 그때의 Sr:Bi:Nb 조성비는 1:3:2 였다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다(KRF-99-042-E0016).

참 고 문 헌

1. Orlando Auciello. *Intergrated Ferroelectrics*, **15**, 211-220(1997).
2. H. M. Duiker, P. D. Cuchiaro and L. K. McMillan. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **68**, 5783-5789(1990).
3. T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Paz de Araujo. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4168-4174(1993).
4. C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott. *mature*, **43**, 627-629(1995).
5. Takashi Mihara, Hiroyaki Yoshimori, Hitoshi, Watanebe and Carlos A. Paz de Araujo. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5233-5239(1995).
6. S. Bhattacharyy, S. S. N. Bharadwaja, and S. B. Krupanidhi. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2656-3658(1999).
7. M. A. Rodriguez, T. Boyle, Bolye, Bernadette A. Hernandez, Catherine K. Buchheit, and M. O. Eatough, *J. Mater. Res.* **11**, 2282(1996).
8. S. Ono, A. Sakakibara, T. Seke, T. Osaka, I. Koiwa, J. Mita, T. Iwabuchi and K. Asami: *J. Electrochem. Soc.* **144**(1997) No. 7. L185.