

RF 마그네트론 스퍼터링 법에 의해 증착된 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 박막의 Bi 량의 조절에 따른 특성분석

이중한 · 최훈상[†] · 성현주 · 임근식 · 권영석 · 최인훈 · 손창식*

고려대학교 재료공학과
*신라대학교 광전자공학과

Characteristics of the $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering with Controlling of Bi Contents

Jong-Han Lee, Hoon Sang Choi,[†]Hyunju Sung, Geun-sik Lim, Young Suk Kwon,

In-Hoon Choi and Chang-Sik Son*

Department of Material Science & Engineering, Korea University, Seoul, 136-701

*Department of Photoelectronics Engineering, Silla University, Busan, 617-736

(2002년 10월 23일 받음, 2002년 12월 18일 최종수정본 받음)

Abstract The $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) thin films were deposited with SrNb_2O_6 (SNO) and Bi_2O_3 targets by co-sputtering method. For the growth of SBN thin films, we adopted the various power ratios of two targets; the power ratios of the SNO target to Bi_2O_3 target were 100 W : 20 W, 100 W : 25 W, and 100 W : 30 W during sputtering the SBN films. We found that the electrical properties of SBN films were greatly dependent on Bi content in films. The Bi_2Pt and Bi_2O_3 phase as second phases occurred at the films with excess Bi content greater than 2.4, resulting in poor ferroelectric properties. The best growth condition of the SBN films was obtained at the power ratio of 100 W : 25 W for the two targets. At this condition, the crystallinity and electrical properties of the films were improved at even low annealing temperature as 700°C for 1h in oxygen ambient and the Sr, Bi and Nb component in the SBN films were about 0.9, 2.4, and 1.8 respectively. From the P-E and I-V curves for the specimen, the remnant polarization value ($2P_r$) of the SBN films was obtained about $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at 250 kV/cm and the leakage current density of this thin film was $2.45 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ at an applied voltage of 3 V.

Key words : ferroelectric, bottom electrode, rf magnetron sputtering, remnant polarization, SBN

1. 서 론

최근 전원의 공급이 없어도 데이터가 손상되지 않는 비휘발성 메모리로서 FRAM (Ferroelectric Random Access Memory)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁾ FRAM은 비휘발성 특성과 더불어 빠른 동작 속도, 전전압 동작, 10^{12} 이상의 기록 가능 횟수 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 특성을 가진 강유전체 물질로서 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)와 층상 구조인 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)가 비휘발성 기억 소자에 응용하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다.²⁾ 그러나 PZT는 Pt 전극 하에서 10^{7-8} cycle 전후에서 심각한 피로특성 (fatigue property)이 일어나 FRAM의 피로특성 요구조건인 10^{12} 회 cycle 이상을 만족시키지 못한다.^{3,4)} 이에 비해 SBT는 PZT에 비해 잔류 분극 (remnant polarization: P_r) 값이 작지만 비스무스 산화물층이 완충층 역할을 하여 피로특성이 우수하다고 알려져 있으며⁵⁾, 작동전압이 낮고 막두께에 대한 P_r 값의 의존도가 거의 없어 고집적

화에 유리한 특성을 가지고 있다.⁶⁾ 그러나 SBT는 박막의 공정온도가 800°C 이상으로 높아 기존의 반도체라인 생산 공정에 적용하기가 어렵다.

따라서 본 연구에서는 SBT와 같은 층상 구조인 물질이지만 SBT 보다는 결정화온도가 낮은 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) 박막을 RF-magnetron sputtering 장비를 이용해서 co-sputtering 방식으로 증착하여 Bi 량 및 성장 온도에 따른 SBN 박막의 구조적, 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하여 SBN 박막의 메모리 소자에의 응용 가능성을 확인 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 RF magnetron co-sputtering 장비를 이용하여 SBN 자체의 강유전성을 파악하기 위해 Pt/Ti/SiO₂/Si (Pt 기판)을 사용하여 파워 비에 따른 구조적, 전기적 특성을 파악하였다. 이 때 co-sputtering을 위해 SrNb_2O_6 (SNO)와 Bi_2O_3 세라믹 타겟을 사용하였다. SBN 박막의 증착 조건은 Table 1에 나타내었다. 증착 후 SBN

[†] E-mail: choihoonsang@hanmail.net

Table 1. Sputtering conditions for deposition of SBN films.

Targets	SrNb ₂ O ₆ and Bi ₂ O ₃
Substrate temperature	Room temp.
Base pressure	5.0 × 10 ⁻⁶ Torr
Sputtering pressure	2.0 × 10 ⁻³ Torr
Sputtering gas flow (Ar + O ₂)	20 sccm
O ₂ gas flow	5 sccm
RF power ratios (SrNb ₂ O ₆ : Bi ₂ O ₃)	100 W : 20 W, 100 W : 25 W, 100 W : 30 W
Substrate rotation speed	10 rpm

박막을 산소분위기에서 1시간 동안 각각 600 °C, 650 °C 그리고 700 °C에서 열처리 하였다. 박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위하여 Rigaku Model No. D/Max-2A X-ray diffractometer (XRD)를 이용하여 측정하였으며, 단면 및 표면 관찰을 위해 HITACHI사의 S-4100 field emission scanning electron microscope (FE-SEM)을 이용하였고, Park Scientific Instruments사의 Atomic Force Microscopy (AFM)을 통해 표면 거칠기 (roughness)를 살펴보았다. 또한, 증착된 박막의 조성 분석을 위하여 JEOL사의 JXA-8900R Electron Probe x-ray Micro Analyzer (EPMA)를 이용하였고, 깊이에 따른 원소분포를 관찰하여 중간상의 형성상 상호확산 정도를 알아보기 위해 PHI사의 Auger Electron Spectroscopy (AES)를 사용하여 depth profile을 측정하였다. 그리고, 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 상부전극으로 백금 (Pt)을 직류 스퍼터링법으로 증착한 후 산소 분위기에서 600 °C ~ 700 °C에서 30분간 전극 후열처리 하였으며^{7,8)}, 열처리후 갑작스러운 온도 변화에 따른 열충격에 의한 응력을 줄이기 위해 냉각시 12 °C/min의 속도로 냉각하였다. 이력 곡선 및 분극특성 (polarization-electric field: P-E)은 Radiant Technology사의 RT66A 강유전체 테스터를 사용하여 측정하였고, 누설전류의 특성은 HP사의 HP4156A를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 타겟의 파워비에 따른 특성분석

Table 2는 SNO 타겟의 파워는 100 W로 고정시키고, Bi₂O₃ 타겟의 파워를 20 W, 25 W, 30 W로 증가시켰을 때, SBN 박막의 EPMA 분석을 통한 조성분석 결과이다. 그 결과 Nb/Sr의 화학양론 비는 2로 거의 일정 하였으나, Bi 조성은 증가하는 경향성을 파악할 수 있었다.

Fig. 1은 파워비에 따라 증착 된 SBN 박막을 700 °C의 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리 한 후의 XRD 측정 결과이다. Fig. 1 결과를 통해 살펴볼 때 타겟의 파워비가 100 W : 20 W 인 박막은 결정화가 일어나지 않았다. 이는 SBN의 화학양론에 훨씬 못 미치는 Bi 양의 감소로 인한 결과로 생각된다. 100 W : 25 W 및 100 W : 30 W의 타

Table 2. Compositions of SBN films deposited with different power ratio of two targets.

Power ratio of two targets (SrNb ₂ O ₆ : Bi ₂ O ₃)	Compositions (rel. to O=9)		
	Sr	Bi	Nb
(a) 100 W : 20 W	1.09	1.84	2.06
(b) 100 W : 25 W	0.90	2.40	1.80
(c) 100 W : 30 W	0.84	2.60	1.70

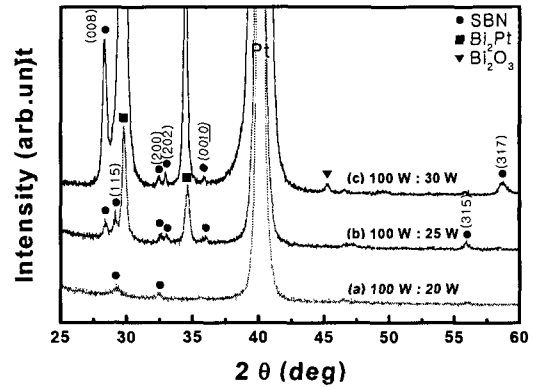


Fig. 1. XRD patterns of SBN films deposited at the different power ratios of targets and annealed at 700 °C in O₂ ambient for 1 h.

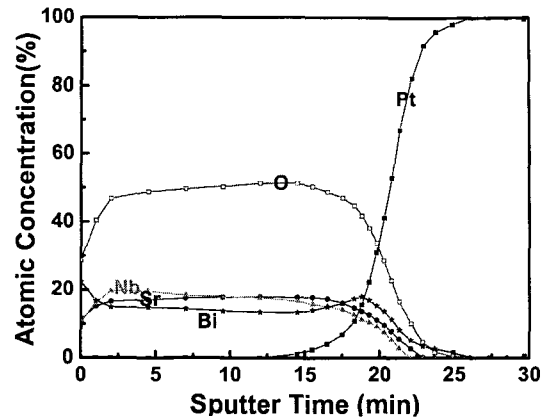
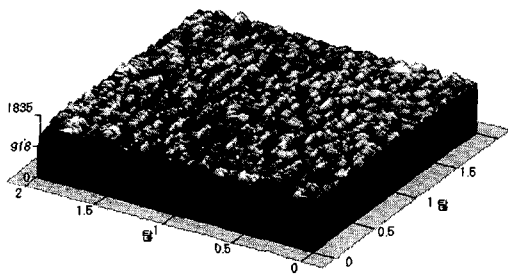
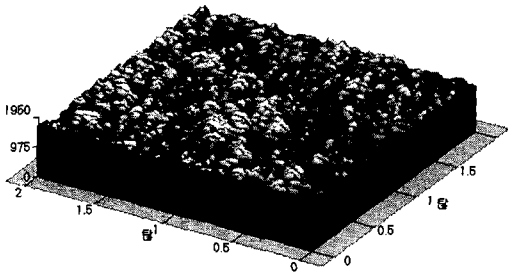


Fig. 2. AES depth profile of SBN films deposited at the power ratio of SNO : Bi₂O₃ = 100 W : 25 W and annealed at 700 °C in O₂ ambient for 1 h.

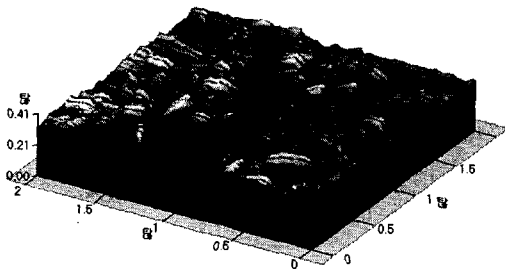
겟 파워비를 가지는 박막은 28.4 ° 근방에서 (008) 면으로의 c 축 성장과 29.1 ° 와 55.7 ° 근방에서 각각 (115) 와 (315) 면의 random 방향으로의 성장이 잘 이루어졌고, 또한, Bi₂Pt 상의 peak이 나타났다. 이 Bi₂Pt 상은 조성분석 결과에서 확인된 SBN 박막 내에 과잉의 Bi와 Pt 기판 계면에서 700 °C의 열처리하는 동안 상호작용으로 인하여 새로운 Bi₂Pt 상을 형성하는 것으로 생각된다. 또한, 이것은 Fig. 2에 보여진 파워비 100 : 25에서 성장된 박막의 AES 결과에서 알 수 있듯이 박막 내에 Bi가 Pt 기판으로 확산된 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 타겟의 파워비가 100 W : 30 W을 가지는 박막은 Bi의 과잉함량으로 인하



(a) 100 W : 20 W, RMS = 68.5 Å



(b) 100 W : 25 W, RMS = 95.8 Å



(c) 100 W : 30 W, RMS = 203 Å

Fig. 3. AFM images of SBN films deposited at the different power ratios of targets and annealed at 700°C in O₂ ambient for 1 h.

여 Bi₂O₃ 상이 성장하였음을 확인 할 수 있었다.(Fig. 1) 따라서, 과잉의 Bi를 가지는 SBN 박막은 Bi가 부족한 SBN 박막 보다 성장이 잘 이루어 지지만 과잉의 Bi로 인한 Bi₂Pt 상이나 Bi₂O₃ 상을 형성시킨다. 따라서 적절한 Bi 양의 조절 및 하부기판의 구조가 SBN의 특성에 크게 영향을 미칠 것으로 생각된다. 그리고, 파워비에 따른 SBN 박막들의 두께는 FE-SEM 분석결과 약 3200 Å으로 큰 차이는 없었다. 그러나, AFM 분석을 통한 표면의 거칠기는 Bi₂O₃ 타겟의 파워비가 증가할수록 root mean square (RMS) 값은 68.5 Å, 95.8 Å, 203 Å로 증가하였다. 이는 Fig. 3에 나타내었다.

또한, 전기적 특성을 조사하기 위해 상부전극으로 Pt 전

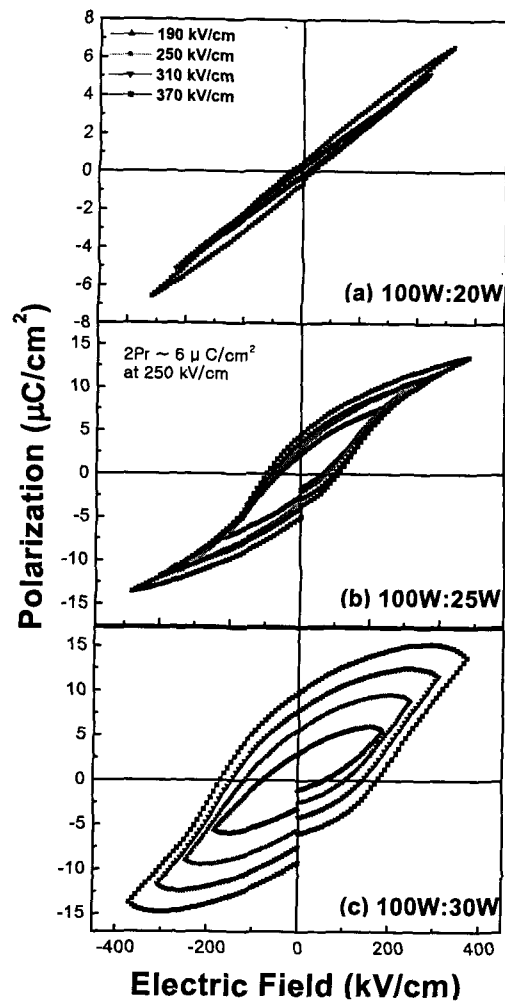


Fig. 4. P-E characteristics of SBN films deposited on Pt at the different power ratios of targets and annealed at 700°C in O₂ ambient for 1 h.

극을 dot 형태로 증착하였다. Fig. 4는 700°C에서 열처리한 SBN 박막의 파워비 별로 P-E 특성을 측정된 결과이다. 타겟의 파워비가 100 W : 25 W인 Fig. 4(b)에서 가장 좋은 강유전성을 나타냄을 관찰 할 수 있었다. 앞에서 언급한 XRD 결과와 같이 고려할 때, 타겟의 파워비가 100 W : 20 W인 Fig. 4(a)에서는 SBN 박막이 완전히 결정화되지 않았기 때문에 강유전성을 나타내지 못한 것으로 생각된다. 또한, 타겟의 파워비가 100 W : 30 W인 Fig. 4(c) 시편에서는 Bi가 과량으로 존재하고, 이로 인해 형성된 Bi₂O₃ 상과 과도한 Bi₂Pt 상이 전기적 성질을 저하시키는 것으로 생각되고 이는 기존보고와 일치하였다.⁹⁾

Fig. 5는 MFM 구조에서 누설전류 특성을 확인하기 위하여 파워비 별로 증착한 후 700°C에서 열처리한 SBN 박막의 I-V 특성을 측정된 결과이다. 타겟의 파워비가 100 W : 20 W, 100 W : 25 W 그리고 100 W : 30 W일 때 외부 인가전압 3 V에서 누설전류 값이 각각 1.81×10^{-6} A/cm², 2.45×10^{-7} A/cm², 그리고 2.61×10^{-5} A/cm²였다. 100 W : 25 W에서 성장된 과잉의 Bi 함량을 갖는 박막의 경우 저전압 부분에서는 우수한 누설전류 특성을 나타냄을 확

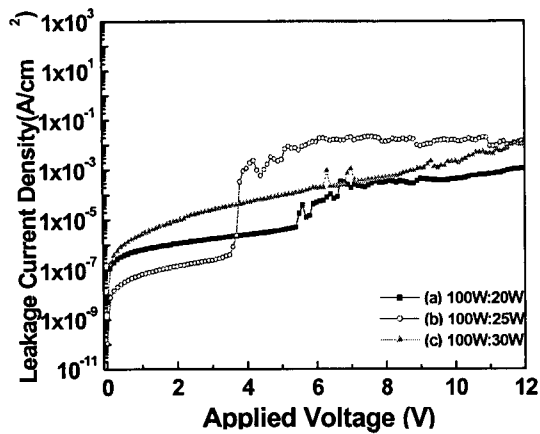


Fig. 5. I-V characteristics of SBN films deposited on Pt at the different power ratios of targets and annealed at 700°C in O₂ ambient for 1 h.

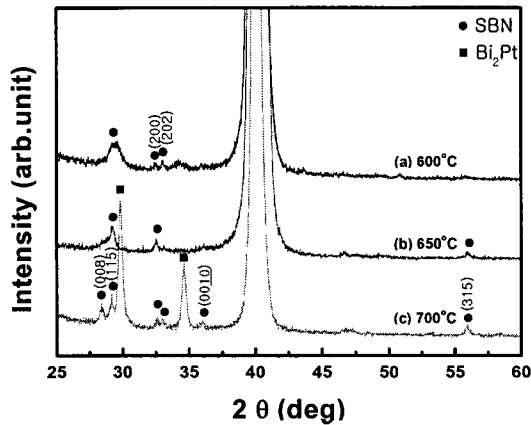


Fig. 6. XRD patterns of SBN films deposited on Pt at the power ratio of SNO : Bi₂O₃ = 100 W : 25 W and annealed at the different temperatures in O₂ ambient for 1 h.

인하였다. 그러나 고전압에서는 2차상의 계면에서의 형성이 큰 누설전류를 나타내는 것으로 생각된다. 100 W : 30 W의 파워비를 가진 박막은 과량의 Bi로 인해 형성된 Bi₂O₃ 상과 Fig. 3에서 확인된 표면의 거칠기가 상대적으로 커서 SBN 박막의 누설전류 특성을 저하 시키는 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 SBN 박막은 타겟의 파워비가 100 W : 25 W 일때 가장 우수한 분극 특성 및 누설전류 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서, 이후에 실험에서는 타겟의 파워비를 100 W : 25 W로 고정시키고, 열처리 온도에 따른 구조적, 전기적 특성을 파악하였다.

3-2. 열처리 온도에 따른 특성 분석

Fig. 6은 타겟의 파워비 100 W : 25 W에서 성장시킨 시편의 열처리 온도에 따른 XRD 측정 결과를 나타내고 있다. 그 결과 열처리 온도가 600°C에서 700°C로 증가할수록 결정성이 향상됨을 알 수 있었다. 즉 600°C 열처리 온도에서는 결정화가 일어나지 않았다. 그리고, 650°C에서는 (200) 면의 peak 강도가 크게 나타났으나 700°C에서는 (115) 면으로 결정이 이루어졌으며 (315) 면의 peak이

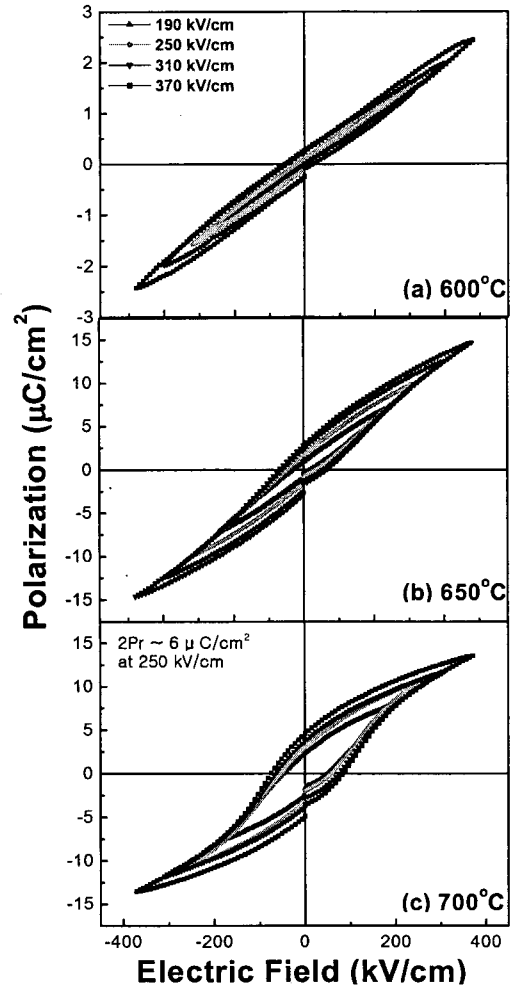


Fig. 7. P-E characteristics of SBN films deposited on Pt at the power ratio of SNO : Bi₂O₃ = 100 W : 25 W and annealed at the different temperatures in O₂ ambient for 1 h.

나타나고, Bi₂Pt 상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 따라서, Bi₂Pt 상은 열처리 온도가 700°C 이상에서 형성되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 타겟의 파워비 100 W : 25 W에서 성장시킨 박막의 열처리 온도에 따른 P-E 측정 결과를 나타내고 있다. 이를 자세히 살펴보면 열처리 온도가 600°C에서 700°C로 증가함에 따라 P_r 값이 증가하며 이력곡선이 포화되고 있음을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 6의 XRD 결과를 통해 살펴볼 때 열처리 온도가 증가함에 따라 SBN 결정립의 크기가 증가하며 (115)와 (315) 면과 같은 random 방향으로의 배향성이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 분극 특성은 700°C 열처리 시편에서 외부 인가전계가 250 kV/cm 일 때 6 μC/cm²의 2P_r 값과 57 kV/cm의 E_c 값으로 나타났다. 또한, 1 MHz의 주파수로 250 kV/cm의 bipolar square wave를 사용하여 측정된 피로 특성을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8은 분극반전에 대한 표준화된 분극값 (P*-P~)을 나타낸 것이다. 10¹⁰회의 분극반전 후 분극 초기값의 74 %를 유지하였다.

한편 Fig. 9는 파워비 100 : 25에서 성장된 박막의 열처

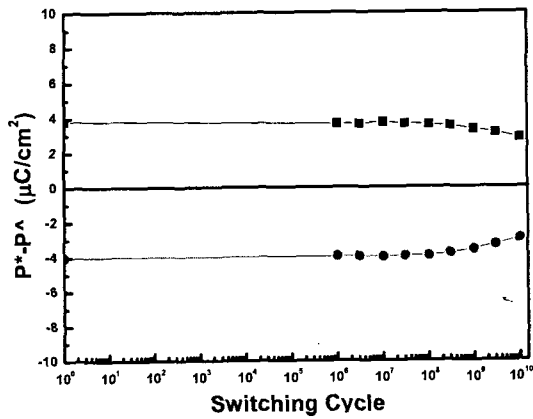


Fig. 8. Fatigue characteristics of SBN films deposited on Pt at the power ratio of SNO : Bi₂O₃ = 100 W : 25 W and annealed at 700°C in O₂ ambient for 1 h.

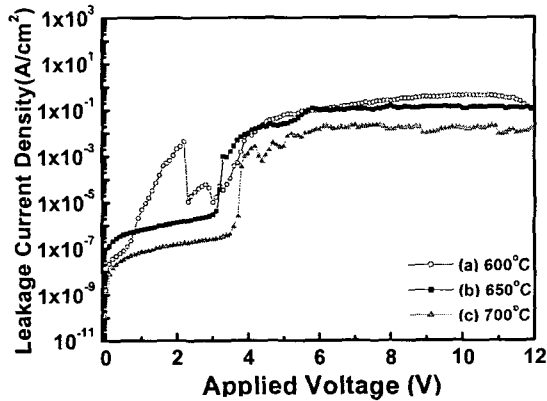


Fig. 9. I-V characteristics of SBN films deposited on Pt at the power ratio of SNO : Bi₂O₃ = 100 W : 25 W and annealed at the different temperatures in O₂ ambient for 1 h.

리 온도에 따른 I-V 측정 결과를 나타내고 있다. 측정된 누설전류값을 살펴보면 외부의 인가전압 3 V에 대하여 열처리 온도가 650°C, 700°C로 증가함에 따라 각각 2.9×10^{-6} A/cm², 2.45×10^{-7} A/cm²으로 나타났다. 600°C로 열처리한 박막은 1 V에서 절연파괴 현상이 일어났다. 이는 Fig. 6의 XRD 결과를 통해 살펴볼 때 결정화가 이루어지지 않았기 때문이라고 생각된다. 그리고, 700°C에서 열처리한 박막이 650°C에서 열처리한 박막보다 상대적으로 좋은 누설전류 특성을 나타내었다. 이는 앞에서 언급했던 이차상의 형성이 저전압 부분에서 SBN 박막의 누설전류 특성을 향상시킨것으로 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서는 SrNb₂O₆와 Bi₂O₃ 세라믹 타겟의 파워비를 조절하여 RF-마그네트론 동시 스퍼터링 방법으로 증착시킨 SBN 박막의 가장 좋은 특성을 갖는 조성비를 찾아 성

장 온도에 따른 SBN 박막의 구조적, 전기적 특성을 파악하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MFM 구조의 SBN 박막을 Pt 기판위에 두 타겟 (SrNb₂O₆ : Bi₂O₃)의 파워비를 100 W : 20 W, 100 W : 25 W, 100 W : 30 W으로 조절하여 성장시켰다. SBN 박막의 전기적 특성이 박막내의 Bi 조성의 양에 크게 영향을 받음을 확인하였다. 파워비 100 : 25와 100 : 30의 경우 과잉의 Bi 조성을 갖는 박막이 성장되었으며 우수한 전기적 특성을 보였으나 Bi의 큰 양을 갖는 100 : 30의 경우 박막내에 second phase 인 Bi₂Pt 및 Bi₂O₃ 상이 관찰되었다. 이러한 second 상이 박막의 전기적 특성을 저하시킴을 확인하였다. 본 실험에서는 100 W : 25 W의 파워비로 성장시킨 박막이 결정성 및 전기적 특성이 가장 좋았으며, 조성은 Sr : Bi : Nb = 0.9 : 2.4 : 1.8였다.

2) Pt 기판에서 성장시킨 2.4의 Bi 조성을 갖는 SBN 박막은 열처리 온도가 증가할수록 자발분극 특성 및 누설전류 특성이 향상되었다. 700°C에서 외부 인가전계가 250 kV/cm일 때 2P, 값이 6 μC/cm², Ec 값이 57 kV/cm였다. 또한, 10¹⁰회의 분극반전후에 분극 초기값의 74 %를 유지하였다. 그리고, 인가전압이 3 V일 때 누설전류 값이 2.45×10^{-7} A/cm²였다.

참 고 문 헌

1. J.F. Scott and C.A. Paz de Araujo, Science **246**, 1400 (1989).
2. O. Auciello, Integrated Ferroelectrics, **15**, 211 (1997).
3. H.M. Duiker, P.D. Cuchiaro and L.K. McMillan, Jpn. J. Appl. Phys., **68**, 5783 (1990).
4. T. Mihara, H. Watanabe and C.A. Paz de Araujo, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 4168 (1993).
5. C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott and J.F. Scott, Nature, **43**, 627 (1995).
6. T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe and C.A. Paz de Araujo, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 5233 (1995).
7. Woo Seok Yang, Seung Jin Yeom, Nam Kyeong Kim, Soon Yong Kweon and Jae Sung Roh, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, part 1 (9B), 5465 (2000).
8. Aidong Li, Di Wu, Huiqin Ling, Tao Yu, Mu Wang, Xiaobo Yin, Zhiguo Liu, Naiben Ming, Thin Solid Films, **375**, 215 (2000).
9. Yoon-Baek Park, Jeon-Kook Lee, Hyung-Jin Jung, Jong-Wan Park, J. Mater. Res. **14**(7), 2986 (1997).
10. T. Nakamura, Y. N. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, Proc. of 9 th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, 547 (1994).