

Liquid Delivery MOCVD 공정을 이용한 강유전체 SBT 박막의 제조기술에 관한 연구

강동균[†] · 백승규 · 송석표 · 김병호

고려대학교 재료공학과

(2002년 11월 20일 접수; 2002년 12월 16일 승인)

A Study on Fabrication of Ferroelectric SBT Thin Films by Liquid Delivery MOCVD Process

Dong-Kyun Kang,[†] Seung-Kyu Paik, Seok-Pyo Song, and Byong-Ho Kim

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 20, 2002; Accepted December 16, 2002)

초 록

Liquid delivery MOCVD 공정으로 200 nm 정도의 두께를 가진 강유전성 $Sr_{0.7}Bi_{2.1}Ta_{2.0}O_9$ 박막을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착하였다. 본 실험에서는 $Sr(TMHD)_2 \cdot pmdeta$, $Bi(ph)_3$ 그리고 $Ta(O^iPr)_4(TMHD)$ 를 출발 물질로 사용하였으며 *n*-butyl acetate와 pentamethyldiethylenetriamine를 용매로 사용하였다. 이 실험의 기판 온도와 압력 조건은 각각 570°C와 5 Torr였다. 780°C에서 열처리한 SBT 박막의 3 V와 5 V 인가 전압하에서의 잔류분극값은 각각 7.247 $\mu C/cm^2$ 와 8.485 $\mu C/cm^2$ 이었다.

ABSTRACT

Ferroelectric $Sr_{0.7}Bi_{2.1}Ta_{2.0}O_9$ thin films with 200 nm thicknesses were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by liquid delivery MOCVD process. In these experiments, $Sr(TMHD)_2 \cdot pmdeta$, $Bi(ph)_3$ and $Ta(O^iPr)_4(TMHD)$ were used as precursors, which were dissolved in *n*-butyl acetate and pentamethyldiethylenetriamine. Substrate temperature and reactor pressure of this experiment was 570°C and 5 Torr, respectively. The remanent polarization value (2Pr) of SBT thin film with annealed at 780°C was 7.247 $\mu C/cm^2$ and 8.485 $\mu C/cm^2$ by applying 3 V and 5 V, respectively.

Key words : MOCVD, SBT, Ferroelectric

1. 서 론

최근 강유전체 박막은 압전성 변압기, 초전성 적외선 탐지기, 고집적 DRAM 그리고 비휘발성 메모리와 같은 소형 전자기기의 응용에 있어서 상당한 잠재력은 가지고 있다. 특히 분극반전과 히스테리시스 특성을 이용한 비휘발성 메모리인 FRAM은 고집적도, 고속구동, 고내구성 그리고 저소비 전력화를 실현할 수 있는 이상적인 메모리로서 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,2)}

FRAM 캐패시터로는 높은 큐리 온도, 낮은 공정 온도 그리고 높은 잔류 분극을 가지는 PZT(Lead Zirconium Titanate)와 같은 납계 산화물들이 주로 연구되고 있다.³⁾ 그러나 납계 산화물들은 Pt 전극을 사용할 경우에 10⁸

read/write 횟수를 넘어서면 잔류 분극값이 감소하여 제품의 수명과 관련된 피로 현상에 있어서 심각한 문제가 발생하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 이런 피로 현상을 개선하기 위해서 Pt 대신 산화물 전극을 사용하는 연구가 진행되고 있다.⁵⁾ 그러나 산화물 전극은 피로현상을 개선시키는데 효과적이나 누설전류를 증가시키고 적층시 구조가 복잡해진다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 우수한 피로 특성, 낮은 작동 전압 그리고 낮은 누설 전류 특성을 가지는 SBT와 같은 층상 페로스카이트 물질이 고집적화에 적합하다. 그러나 Bi계 층상 페로스카이트 물질을 고집적 CMOS 디바이스에 적용시키기 위해서는 높은 공정 온도, 낮은 누설 전류 그리고 낮은 큐리 온도를 가지는 문제점을 개선해야만 한다.⁶⁾

SBT 박막은 MOD,⁷⁾ Sol-Gel,⁸⁾ PLD⁹⁾ 그리고 MOCVD¹⁰⁾와 같은 여러가지 증착법에 의해 제조되어진다. 이런 공정 중에서 MOCVD 공정은 단차피복성이 우수하고 박막 조성과 두께의 균일성을 제어하는데 용이하기 때문에 많

[†]Corresponding author : Dong-Kyun Kang
E-mail : adonis1128@korea.ac.kr
Tel : +82-31-211-2648 Fax : +82-2-921-9237

은 주목을 받고 있다. 그러나 MOCVD 공정에서 박막 형상시 요구되는 원료의 특성은 증기압이 높아야 하며, 안정하여야 하고, 취급이 용이하여야 하며, 기상 중에서 서로 반응하지 않아야 하므로 원료의 선택이 매우 중요하다. 특히 Strontium과 Barium과 같은 알칼리토금속을 함유한 고체원료 산화물을 사용하는 전형적인 bubbler type MOCVD 공정의 경우에는 배관을 원료와 동일한 온도로 유지하지 못하고 온도가 높아지면 배관 내에서 원료가 분해되어 박막의 조성과 형성 속도의 재현성에 문제점을 발생시킨다. 이를 해결하기 위하여 알코올 등을 용매로 한 용액 원료를 액체 상태 그대로 수송하고 그 유량을 제어하는 liquid delivery MOCVD 공정이 제안되었다.^{11,12)}

본 연구에서는 위와 같은 문제점을 고려하여 liquid delivery MOCVD 공정을 채택하였으며 액상원료로 Strontium bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)에 pentamethyldiethylenetriamine을 adduct로 한 $[Sr(TMHD)_2 \cdot pmdeta]$ 와 Tantalum iso propoxide에 TMHD(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)를 일부 치환한 $[Ta(O^iPr)_4(TMHD)]$ 를 준비하였다. 그 후 substrate 온도와 reactor 압력을 변화시키면서 강유전성 SBT 박막을 증착하여 조성변화를 살펴보고 박막의 미세구조와 전기적 특성도 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발 원료와 박막의 제조

본 연구에서는 출발물질로 Strontium bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) pentamethyldiethylenetriamine adduct $[Sr(TMHD)_2 \cdot pmdeta]$, Triphenyl bismuth $[Bi(ph)_3]$ 그리고 Tantalum tetrakis(iso propoxide) (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) $[Ta(O^iPr)_4(TMHD)]$ 를 준비하여 SBT stock solution을 합성하였다. 본 연구실에서는 $Sr(TMHD)_2 \cdot pmdeta$ 와 $Ta(O^iPr)_4(TMHD)$ 를 Strontium hydroxide octahydrate $[Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O]$ 와 Tantalum ethoxide $[Ta(OEt)_5]$ 로부터 각각 합성하였다. 그 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 유기 용매인 *n*-butyl acetate를 용매로 사용하였으며 수송시 $[Sr(TMHD)_2 \cdot pmdeta]$ 원료의 분해로 발생할 수 있는 배관의 막힘 현상을 막기 위하여 pmdeta를 추가로 첨가하였다. 실험상의 증착 조건은 Table 1과 같다.

상기의 증착 조건에서 SBT 박막을 liquid delivery MOCVD 공정에 의해 SBT 박막을 (111) oriented Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착하였다. 그 후 박막의 결정화를 위하여 660~780°C까지 40°C 간격으로 1시간 동안 산소 분위기에서 로열처리하였고, 스퍼터링법으로 Pt 상부전극을 증착한 후, 전기적 성질을 향상시키기 위해서 산소 분위기

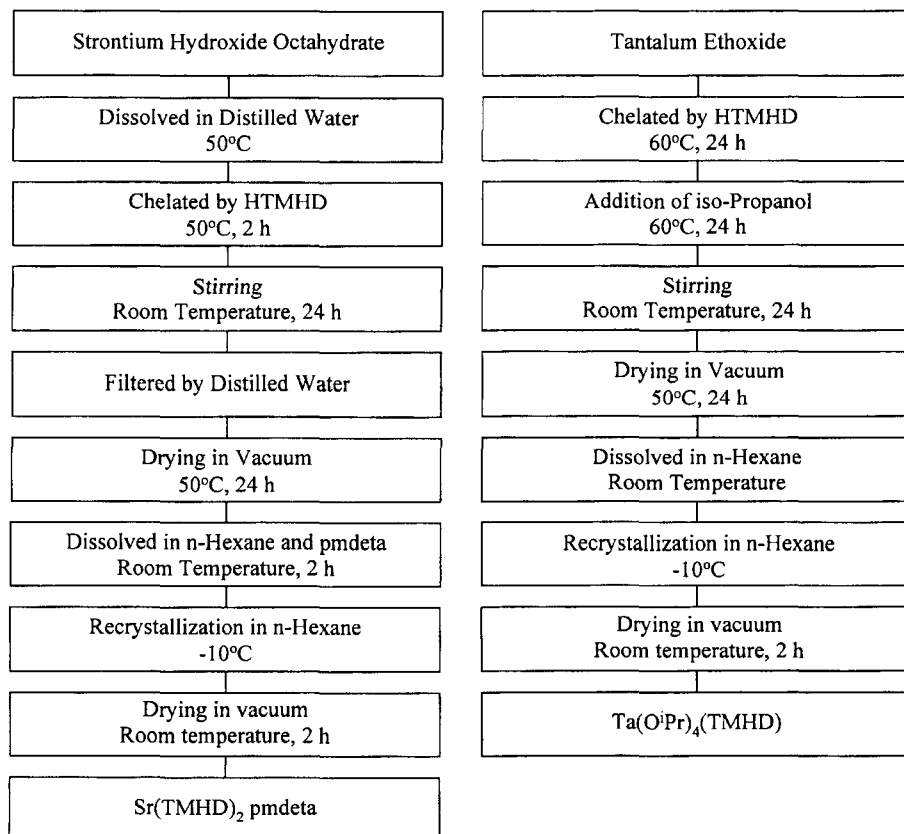


Fig. 1. The preparation procedure of starting materials.

Table 1. MOCVD Process Conditions Used to Deposit SBT Thin Films

Deposition Parameter	Range Investigated
Substrate temperature	540–600°C
Total reactor pressure	3–7 Torr
Deposition time	50 min.
Ar flow rate	200 sccm
O ₂ flow rate	200 sccm
Precursor solution concentration [Sr:Bi:Ta]	0.05:0.1:0.05 (M)
Flow rate of precursor solution	0.1 ml/min.
Vaporizer temperature	190–200°C

기에서 30분 동안 각 시편을 로열처리 온도와 동일하게 후열처리 하였다.

2.2. SBT 박막의 특성 분석

기판 온도와 반응기 내의 압력 변화에 따른 SBT 조성의 영향을 조사하기 위해 EPMA(JEOL, JXA-8900R)을 이용하여 조성 분석을 하였고 SBT 박막의 열처리 온도에 따른 상전이 특성을 관찰하기 위해서 XRD(Rigaku, DMAX 2500)기기를 이용하여 분석하였으며 박막의 표면에 대한 미세구조를 관찰하기 위해서 SEM(Philips Co. XL30ESEM-FEG)을 이용하였다. 그리고 박막의 전기적 특성을 분석하기 위하여 RT66A(Radiant Technologies, Inc)를 사용하여 P-V 이력곡선을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SBT 원료의 열중량 분석과 압력과 온도 변화에 따른 SBT 조성의 영향

Fig. 2는 합성한 Sr(TMHD)₂·pmdeta와 Ta(OiPr)₄(TMHD)의 열중량 분석 결과를 나타낸 것이다. Sr(TMHD)₂·pmdeta는 150°C 정도에서 약간의 중량 감소가 일어나기 시작하여 210°C 정도가 되면 급격한 분해가 일어나 450°C까지 지속적인 분해반응이 일어나는 것을 알 수 있다. Ta(OiPr)₄(TMHD)는 150°C 정도에서 중량 감소가 일어나기 시작하여 200°C에 이르러 급격한 분해반응이 일어나 300°C 이상에서는 더 이상 중량 감소가 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 Bi(ph)₃는 다른 출발물질과 큰 차이를 보이며 250°C가 넘어서야 중량 감소가 일어나므로 실험 상에 문제를 발생시킬 것이라 예상됐지만 큰 문제점을 발생시키지는 않았다. 따라서 Vaporizer의 온도를 190–200°C으로 유지시켰다.

Fig. 3은 570°C로 온도를 고정하고 reactor의 압력을 변화 시켜가면서 Sr, Bi 산화물의 양을 분석한 그림이다. Strontium은 reactor의 압력에 그다지 민감하지 않으나 Bismuth는 substrate 온도의 변화에 따른 영향과 유사하게

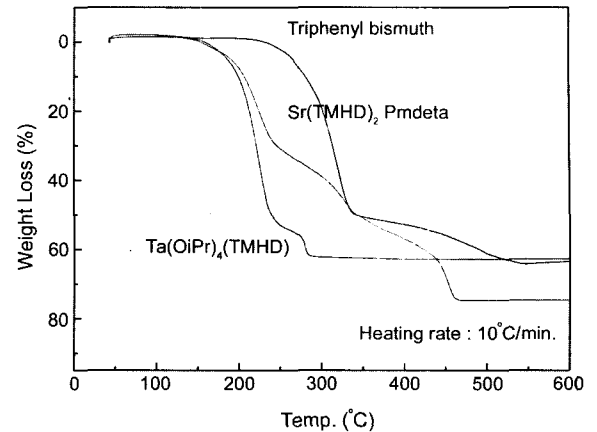


Fig. 2. TG results of SBT precursors.

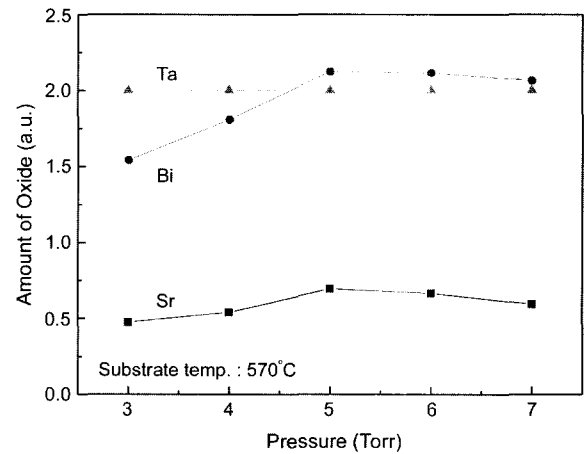


Fig. 3. The reactor pressure dependence of composition in as-deposited SBT thin films - the amount of oxides.

reactor의 압력 변화에 상당히 민감한 것을 알 수 있다. 따라서 안정된 박막 조성은 5 Torr 이상의 압력에서 얻어진다고 생각된다.

Fig. 4는 SBT 박막의 EPMA 조성분석시 Tantalum 산화물의 양을 2로 고정시키고 5 Torr 압력 하에서 기판 온도 변화에 따른 Strontium 산화물과 Bismuth 산화물의 양의 변화를 나타낸 그림이다. Strontium 산화물의 양은 온도가 높아질수록 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나 Bismuth 산화물의 양은 기판 온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 나타내는데 570°C의 온도 이상에서는 어느 정도 일정한 조성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, Bismuth 산화물의 양은 기판 온도에 매우 민감하게 변화하는 것을 알 수 있다. 따라서 안정된 박막 조성이 570°C 이상의 온도에서 얻어질 것으로 생각된다.

Figs. 3과 4를 종합해 보면, 5 Torr 이상의 압력과 570°C 정도의 온도를 증착 조건으로 할 때 어느 정도 안정된 SBT 박막 조성을 얻을 수 있을 것이라 생각된다. 따라서

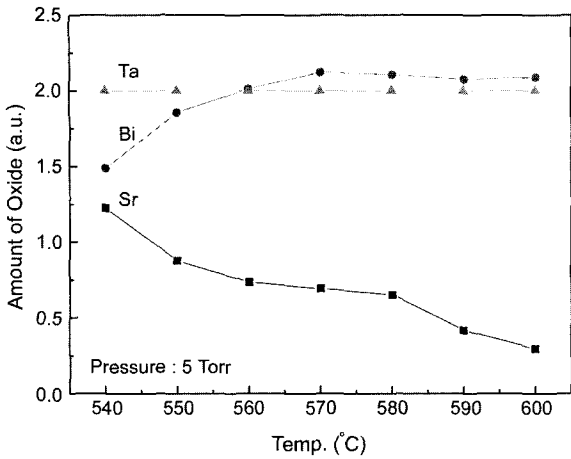


Fig. 4. The substrate temperature dependence of composition in as-deposited SBT thin films-the amount of oxides.

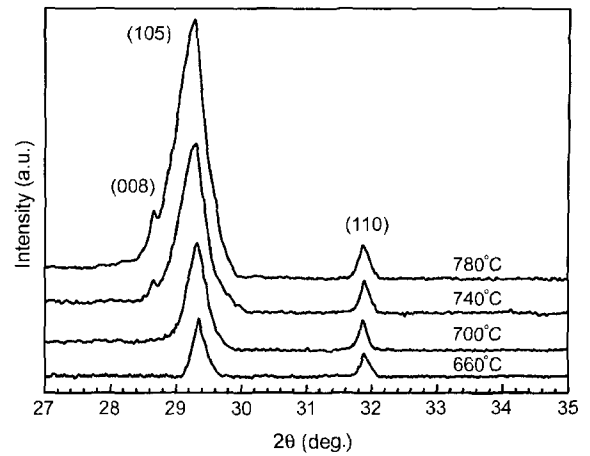


Fig. 5. XRD patterns of SBT thin films annealed at various temperatures.

본 실험에서는 570°C의 substrate 온도와 5 Torr의 reactor 압력 조건 하에서 $Sr_{0.7}Bi_{2.1}Ta_{2.0}O_9$ 조성의 SBT 박막을 증착시켰다.

3.2. SBT 박막의 상전이 특성과 미세 구조

Fig. 5는 660~780°C까지 40°C 간격으로 산소 분위기에서 1시간 동안 로열처리한 SBT 박막의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 660°C에서 780°C로 온도가 올라갈수록 SBT (05)면과 (110)면이 점점 크게 성장하는 것을 보아 완전

히 층상 perovskite 상으로 결정화되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 as-deposited SBT 박막과 700~780°C까지 40°C 간격으로 열처리한 SBT 박막의 SEM 사진이다. 열처리하지 않은 SBT 박막에서는 비정질상이 존재하여 평평한 표면 형상을 나타내는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 700°C에서 열처리한 SBT 박막에서는 원형 모양의 작은 grain들이 생성되기 시작하여 740°C 이상으로 열처리 온도가 높아지면 부분적으로 거친 표면 형상을 나타내는 층상 perovskite 상의 큰 막대 모양 grain들로 성장하는 것을 볼 수 있다.

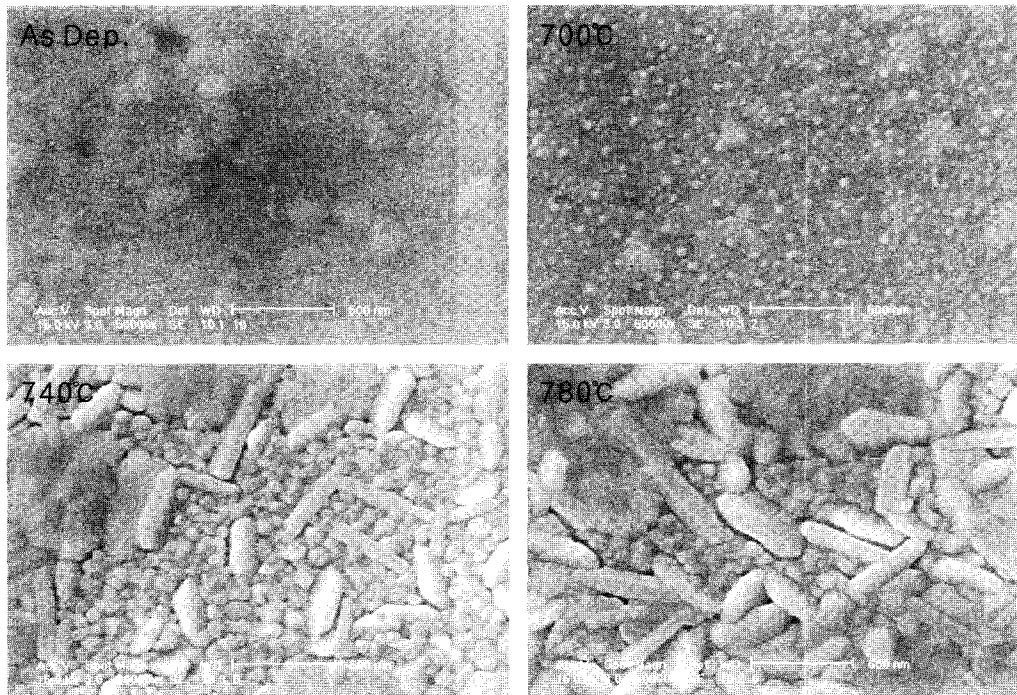


Fig. 6. SEM micrographs of SBT thin films annealed at various temperatures.

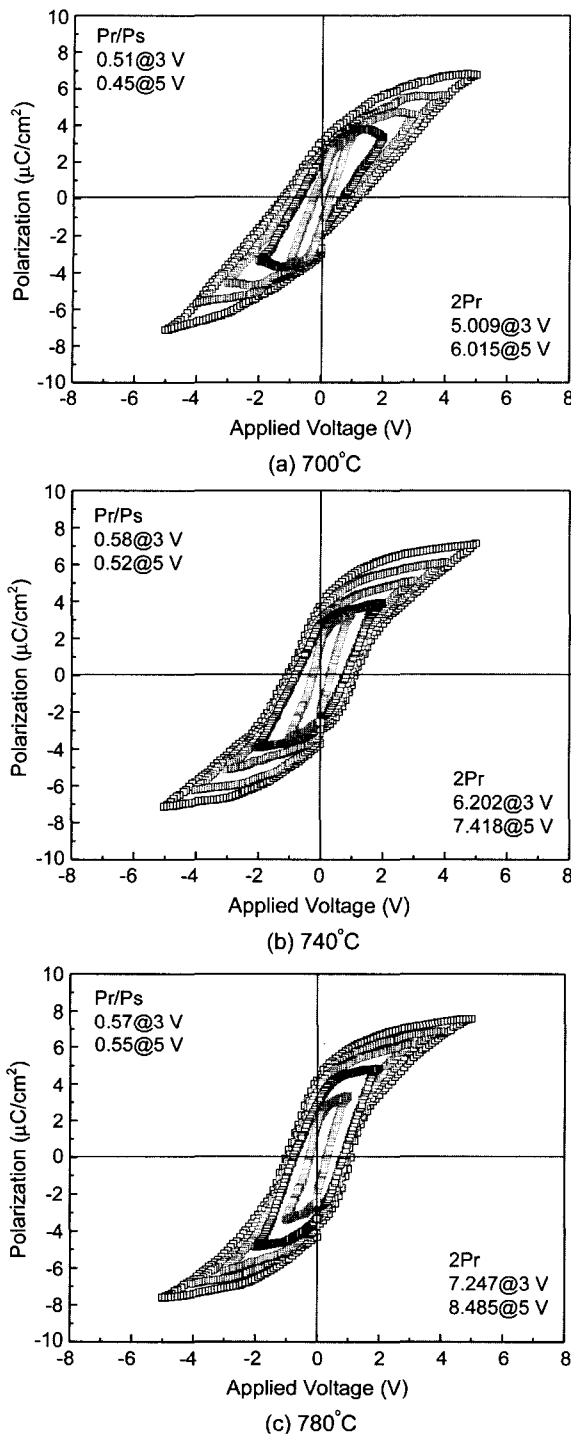


Fig. 7. Hysteresis loops of SBT thin films annealed at various temperatures.

3.3. SBT 박막의 강유전특성

Fig. 7은 660~780°C까지 40°C 간격으로 산소 분위기에서 1시간 동안 로열처리한 후 Pt 상부전극을 올리고 후열처리하여 측정한 이력곡선이다. 700°C 온도에서 열처리한 SBT 박막은 상자성 형태의 이력곡선을 나타내었다. 그러

나 740°C 이상의 온도에서 열처리한 SBT 박막은 전형적인 강유전성 이력곡선을 보였다. 740°C에서 열처리한 SBT 박막의 경우에는 5 V의 인가전압 하에서 2Pr 값과 P_r/P_s 값이 각각 7.418 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 0.52였다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 보다 우수한 강유전성 성질을 갖춘 이력곡선을 얻을 수 있었다. 780°C에서 열처리한 SBT 박막의 경우에는 5 V의 인가전압 하에서 2Pr 값과 P_r/P_s 값이 각각 8.485 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 0.55로 측정되었다.

4. 결 론

합성한 $\text{Sr}(\text{TMHD})_2 \cdot \text{pmdeta}$ 와 $\text{Ta}(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{TMHD})$ 그리고 상용화된 $\text{Bi}(\text{ph})_3$ 를 precursor로 한 SBT stock solution을 사용하여 약 200 nm 두께의 강유전성 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_{2.0}\text{O}_9$ 박막을 liquid delivery MOCVD 공정에 의해 증착시킨 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. $\text{Sr}(\text{TMHD})_2 \cdot \text{Pmdeta}$ 는 580°C 이하의 온도에서 안정하며 압력에는 그다지 민감하지 않았다. 반면 Triphenyl bismuth [$\text{Bi}(\text{ph})_3$]는 substrate 온도와 reactor 압력 변화에 매우 민감하게 반응하여 약 570°C 이상의 온도와 5 Torr 이상의 압력에서 안정한 조성을 나타냈다. 따라서 5 Torr 이상의 압력과 570°C 정도의 온도에서 증착된 SBT 박막이 어느 정도 안정된 조성값을 갖추는 것을 알 수 있었다.
2. 660°C에서부터 온도를 증가시킬수록 SBT (105) 피크와 (110) 피크가 각각 약 29°와 32° 근처에서 더욱 크게 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 온도가 올라갈수록 완전히 층상 perovskite 상으로 결정화되는 것을 알 수 있었다. 또한 열처리 온도 740°C 이상에서는 미세구조가 부분적으로 거친 표면 형상을 나타내는 층상 perovskite 상의 큰 grain들로 성장함을 알 수 있었다.
3. 700°C에서 열처리한 SBT 박막은 상자성 형태의 이력곡선을 나타냈으나 740°C의 SBT 박막은 전형적인 강유전성 이력곡선을 보였다. 740°C에서 열처리한 SBT 박막의 경우에 5 V의 인가전압 하에서 2Pr 값과 P_r/P_s 값이 각각 7.418 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 0.52이었다. 또한 780°C에서 열처리한 SBT 박막의 경우에는 보다 우수한 강유전성 성질을 갖춘 이력곡선을 나타내었으며 3 V의 인가전압 하에서 2Pr 값과 P_r/P_s 값이 각각 8.485 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 0.55로 측정되었다.

REFERENCES

1. D. J. Taylor, R. E. Jones, Y. T. Lii, P. Zurcher, P. Y. Chu, and S. J. Gillespie, "Integration Aspects and Electrical Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ for Non-volatile Memory Applications," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **433** 97-108 (1996).
2. Y. Xu, "Ferroelectric Thin Films in Ferroelectric Materials and their Applications," *North Holland*, 206-10 (1991).
3. O. Auciello, "A Critical Comparative Review of PZT and

- SBT-based Science and Technology for Non-volatile Ferroelectric Memories,” *Integrated Ferroelectrics*, **15** 211-20 (1997).
4. T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, “Evaluation of Imprint Properties in Sol-gel Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** 4168-74 (1993).
 5. C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, and J. F. Scott, “Fatiguefree Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrode,” *Nature*, **374** 627-29 (1995).
 6. T. Mihara, H. Yosimori, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, “Characteristics of Bismuths Layered SrBi₂Ta₂O₉ Thin-film Capacitors and Comparison with Pb(Zr,Ti)O₃,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** 5233-39 (1995).
 7. J. Celinska, V. Joshi, S. Narayan, L. D. McMillan, and C. A. Paz De Araujo, “Low Temperature Process for Strontium Bismuth Tantalate Thin Films,” *Integrated Ferroelectrics*, **30** 1-8 (2000).
 8. Y. Sawada, H. Kobari, Y. Sato, A. Hashimoto, I. Koiwa, H. Kobayashi, and T. Osaka, “A Study on Low-temperature Crystallization of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films Prepared by Sol-gel Method Using Steam Curing Process,” *Integrated Ferroelectrics*, **26** 187-95 (1999).
 9. S. Bhattacharyya and S. S. N. Bharadwaja, “Growth and Characterization of SrBi₂Nb₂O₉ Thin Films by Pulsed Laser Ablation,” *Appl. Phys. Lett.*, **75** 2656-74 (1999).
 10. Foster, C. M., *et al.*, “Single-crystal Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Thin Films Prepared by Metal-organic Chemical Vapor Deposition : Systematic Compositional Variation of Electronic and Optical Properties,” *J. Appl. Phys.*, **81** 2349-57 (1997).
 11. T. Li, Y. Zhu, and S. B. Desu, “Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ Thin Film,” *Appl. Phys. Lett.*, **68** 616-18 (1996).
 12. W. A. Feil, B. W. Wessels, L. M. Tonge, and T. J. Marks, “Organometallic Chemical Vapor Deposition of Strontium Titanate,” *J. Appl Phys.*, **67** 3858 (1990).