

Sol-Gel법에 의해 제작한 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 강유전체 박막의 특성

Characterization of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films prepared by Sol-Gel method

^o 추징우	홍익대학교 화학공학과
김영록	홍익대학교 화학공학과
김영관	홍익대학교 화학공학과
손병청	홍익대학교 화학공학과
이전국	한국과학기술연구원

^o Jeong Woo Choo	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Young Rok Kim	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Young Kwan Kim	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Byoung Chung Shon	Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University
Jeon Kook Lee	Korea Advanced Institute of Technology

Abstract

Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films were fabricated by the Sol-Gel method using a spin-on coating with MOD(Metal Organic Decomposition) solution on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrates. The films were annealed at 800°C for one hour in oxygen atmosphere.

The effects of Bi/Ti mole ratios on crystalline orientations, surface morphologies, and surface composition SBT thin films with a Bi/Ta mole ratios from 1.1 to 1.3 were investigated using X-ray Diffractometry (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Ferroelectric properties of these films were also measured.

1. 서론

최근 반도체 분야의 발전이 급속화되면서 D램 뿐 아니라 새로운 메모리소자에 대한 연구가 활발히 진행되면서 D램의 정보기억용량과 S램의 속도, 플래시 메모리의 데이터 보존기능 등 각종 메모리의 장점을 취합한 새로운 개념의 강유전체 메모리에 대한 관심이 고조되고 있다. 이전까지의 강유전특성을 가지는 PZT 박막은 분극피로 현상과 임프린트 현상으로 인하여 많은 문제점을 안고 있었으나, 최근 층상페로브스카이트 구조를 가지는 물질은 이러한 문제점들이 적은 것으로 알려지면서 관심이 집중되고 있다. 본 연구에서는 새로운 층상페로브스카이트 구조를 갖는 물질인 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 을 Sol-Gel법으로 박막을 제조하여 TG-DTA, XRD, XPS 그리고 이력곡선을 측정하여 강유전체 특성에 관한 고찰을 해보고

자 하였다.

2. 실험 방법

(1) 시작 물질

본 연구에 사용된 시료는 일본 고순도 화학 연구소에서 구입한 metal organic deposition solution인 0.5 M Strontium 2-ethylhexanoate, 0.5 M tantalum 2-ethylhexanoate와 0.5 M bismuth 2-ethylhexanoate를 사용하였다. solvent로는 Aldrich Chemical company의 anhydrous normal-butylacetate를 사용하였고 혼합용액의 hydrolysis는 DI water를 이용하였다.

(2) 용액 제조

새가지 MOD용액을 부피비로 하여 각각 섞은 후 이렇게 제조한 용액과 0.5 M DI water / anhydrous n-butylacetate용액을 같은 부피비로 섞어 hydrolysis한 후, 1~2일 정도 aging시킨 후에 사용하였다.

(3) 기판 및 기판처리

Pt(1000Å)/Ti(50Å)/SiO₂(1000Å)/Si(100)기판을 사용하였고, 기판의 세척은 처음 trichloro-ethylene에서 5분간, acetone에서 5분간, 그리고 methanol에서 5분간 각각 초음파 세척한 후, 고순도 아르곤 가스로 건조시켜 사용하였다.

(4) 박막누적

제조한 용액을 시린지를 이용하여 기판 전체에 wetting시킨 후, Headway research inc.의 포토레지스터용 spincaster를 사용하여 3000rpm에서 40초간 spin coating 방법으로 누적한 후, 250°C에서 10분간 건조하였으며 같은 방법으로 9회 누적하여 적정한 두께의 막을 형성하였다.

(5) 열처리

막의 마지막 공정으로 산소분위기의 가열로에

서 5°C/min으로 온도를 올려 원하는 온도까지 상승시킨 후 그 온도에서 1시간동안 유지시켜 annealing을 하였고 여러 가지 온도에 따른 실험을 수행하였다. 냉각은 공정이 끝나면 전원이 off되도록하여 서서히 냉각하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) TG-DTA

그림 1은 SrBi₂Ta₂O₉ 전구체를 제작하여 측정한 TG-DTA 곡선이다. 이 곡선으로 부터 건조온도와 열처리온도를 결정하였다.

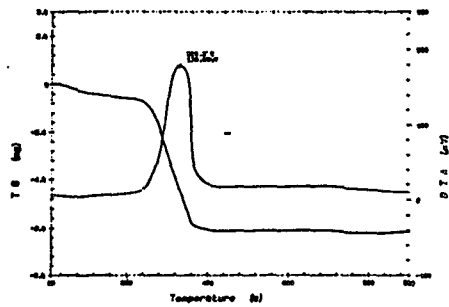
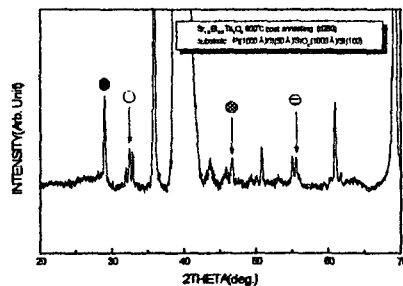


그림 1. SrBi₂Ta₂O₉ 전구체의 TG-DTA 곡선

(2) XRD

그림 2은 Bi의 조성을 각각 10%, 20% 그리고 30% 과잉량을 첨가하여 제조한 용액을 사용하여 만든 시편을 800°C의 annealing 온도로 열처리한 후 얻은 박막의 XRD pattern이다.



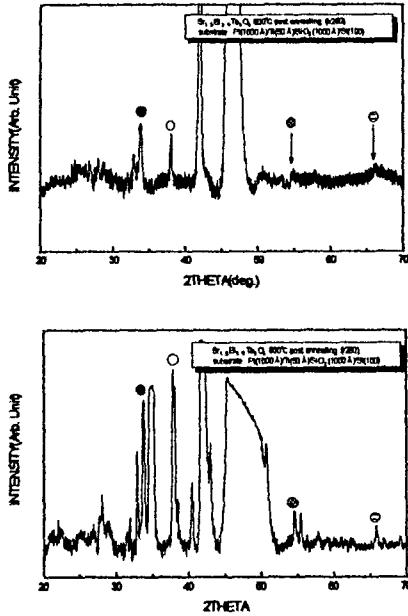


그림 2. Bi 과잉 첨가량에 따른 XRD pattern

그림 2의 XRD pattern을 보면 Bi의 조성이 증가할수록 SBT 박막에서 (105)방향에 기인한 peak가 줄어드는 반면 (110)방향에 기인한 peak는 반대로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

(3) AFM

그림 3은 Bi의 조성을 각각 10%, 20% 그리고 30% 과잉량을 첨가하여 제조한 용액을 사용하여 만든 시편을 800°C에서 열처리한 후의 이차원적 AFM 이미지이다.

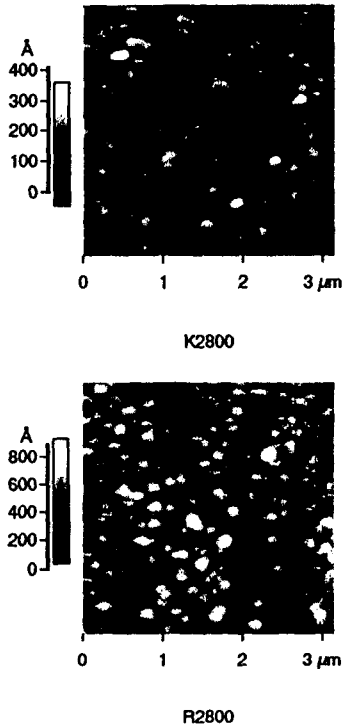
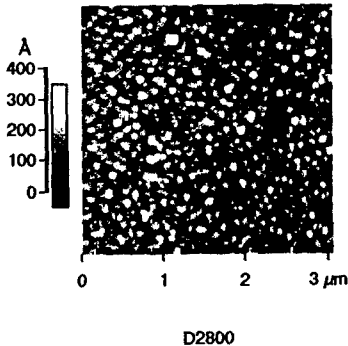


그림 3. Bi 과잉 첨가량에 따른 AFM 이미지

그림 3을 보면 Bi의 조성이 증가할수록 SBT 박막의 grain size가 점점 증가함을 알 수 있으며, 그 rms(root mean squared) roughness가 각각 35, 38, 그리고 120Å 정도로 Bi의 조성에 따라 역시 증가하는 것을 알 수 있다.

(4) XPS

그림 5는 Bi의 조성을 각각 10%, 20% 그리고 30% 과잉량을 첨가하여 제조한 용액을 사용하여 만든 시편을 800°C post annealing 온도로 열처리 후 분석한 XPS full scan 스펙트럼이다. 이 XPS 스펙트럼은 SBT박막을 형성한 직후 바로 표면을 분석한 것으로 SBT박막의 표면에서 Bi의 조성이 막 내부의 Bi의 조성이 증가할수록 오히려 표면에서 Bi의 조성은 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

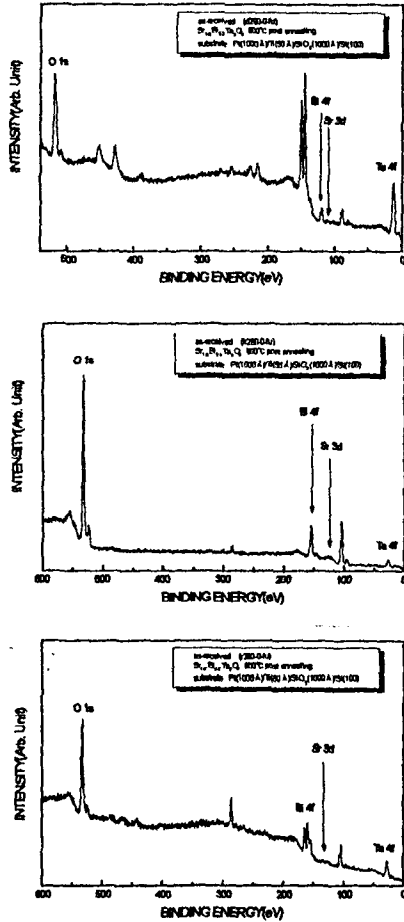


그림 5. Bi 조성이 각기 다른 SBT박막의 형성 직후의 full scan 스펙트럼

(5) 이력곡선측정

그림 6은 위의 조건에서 성장시킨 SBT박막의 이력곡선을 3, 5, 7, 9, 12, 그리고 15V에서 보여주고 있으며 Bi의 조성이 10% 초과한 경우의 이력곡선은 20%의 경우와 유사하기 때문에 생략하였다. 이 이력곡선을 보면 Bi의 조성이 커질수록 각 인가전압에서 Ps 및 Pr값이 증가함을 알 수 있는데 이것은 SBT박막의 grain size와 유관한 것으로 판단된다. 그러나, 현재 일반적으로 보고되는

값보다는 상당히 적은 값을 나타내기 때문에 열처리가 충분하지 않은 것으로 판단되나, 과도한 열처리는 전체적인 공정의 관점에서 보면 바람직하지 않으므로 추가적인 연구가 필요하다고 본다.

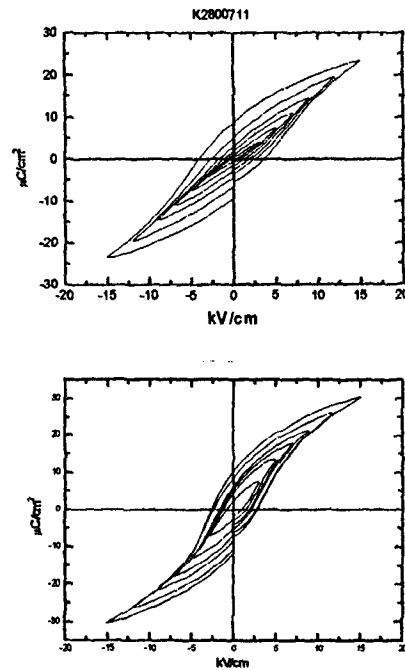


그림 6. Bi 조성이 각기 다른 SBT박막의 이력곡선

4. 결론

본 연구에서는 다양한 Bi의 조성을 가진 MOD solution을 제조하여 강유전체 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막을 spin coating법에 의하여 형성하고 형성된 박막을 다양한 분석 기술에 의하여 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MOD solution을 spin coating법에 의하여 800°C에서 1시간동안 산소 분위기에서 열처리함으로써 층상페로브스카이트 구조가 형성됨을 알 수 있었다.

2. SBT박막의 Bi 양이 증가할수록 (105)방향에 기인한 peak는 감소한 반면 (110)방향에 기인한 peak가 증가함을 알 수 있었으며 또한 grain size도 역시 그 크기가 증가하였으나, 오히려 박막의 표면에서의 Bi의 양은 감소함을 알 수 있었다.

3. Bi 양이 증가함에 따라 SBT박막의 Ps 및 Pr 값은 점점 증가함을 알 수 있었으나 충분히 포하된 값을 보여주지 않으므로 열처리 조건에 관한 연구가 좀 더 진행될 예정이다.

이 연구는 KIST-2000 project에 의하여 수행되었음

5. 참고문헌

1. Tsutomu Atsuki, Nobuyuki Soyama, Tadashi Yonezawa, and Katsumi Ogi, Jpn. J. Appl. Phys. part1, No. 9B, 1995, 5096.
2. Hitoshi Watanabe, Takashi Mihara, Hiroyuki Yoshimori, and Carlos A. Paz de Araujo, J. Appl. Phys. part1, No. 9B, 1995, 5240.
3. Kazushi Amanuma, Takashi Hase, and Yoichi Miyasaka, Appl. Phys. Lett. 66, 1995, 221.
4. Kazushi Amanuma, Takashi Hase, and Yoichi Miyasaka, Appl. Phys. Lett. 65, 1994, 3140.