

# Sol-Gel법에 의한 비휘발성 메모리용 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 강유전체 박막의 제작

임장규·장호정·이은호\*·서화일\*·장영철\*\*

단국대학교 전자공학과, 한국기술교육대학교 \*전자공학과, \*\*산업기계공학과  
(E-mail: yim4153@anseo.dankook.ac.kr)

## Preparation of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ferroelectric Thin Films for Non-Volatile Memory by Sol-Gel Method

J. K. Yim , H. J. Chang , E. H. Lee\* , H. I. Seo\* and Y. C. Chang\*\*

Dept. of Electronics Engineering, Dankook University

\*Dept. of Electronics Engineering, \*\*Dept. of Mechanical Engineering for Industry,  
Korea University of Technology & Education

### 1. 서론

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT), (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PLZT), (Pb,La)TiO<sub>3</sub>(PLT) 등 Pb계 강유전체 재료는 전형적인 perovskite 구조로서 높은 Curie 온도와 큰 잔류분극 등의 장점을 갖으나, Pb 성분의 휘발에 의한 pin hole 등 결정결함과 공간 전하의 형성 등으로 인한 피로특성 저하와 retention, imprint, depolarization 등의 문제를 가지고 있어 비휘발성 메모리에의 응용에 장애 요인이 되고 있다.<sup>1)~3)</sup> 이를 해결하기 위한 방안의 하나로서 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT), SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBN), (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>(BST) 등과 같은 Pb free Bi 층상 perovskite 구조의 강유전체 박막에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.<sup>4)~6)</sup> 강유전체 박막형성 방법은 주로 RF Magnetron Sputtering, Sol-Gel, MOCVD, Laser-Ablation 등에 의해 이루어지고 있다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 sol-gel법에 의해 가능한 한 저온 후속 열처리 방식으로 우수한 특성의 SBT 박막 형성 공정을 확립하고 후속 열처리 온도에 따른 SBT 박막의 결정성 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조위에 sol-gel법에 의해 SBT 박막을 제작하였다. Sol-gel precursor 용액의 제조는 출발 원료로서 Strontium 2-ethylhexanoate(Sr(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COO)<sub>2</sub>), Bismuth 2-ethylhexanoate (Bi(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COO)<sub>3</sub>), Tantalum ethoxide(Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>), 2-ethylhexanoic acid(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COOH,ACC)를 사용하여 제조하였다. 제조된 precursor 용액을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 하부기판구조 위에 spin coating법 (2500rpm, 30sec)으로 도포하여 SBT 박막을 형성하였다. 도포된 박막시료는 유기용매 제거를 위해 hot plate에서 약 200°C 온도로 건조하였다.

도포된 SBT 박막시료를 결정화시키기 위해 급속 열처리 장치에 의해 산소분위기에서 550°C ~ 650°C의 온도로 1분간 후속 열처리하였다. 전기적 특성을 평가하기 위해 SBT/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 구조상에 thermal evaporator 장치를 사용하여 Al 상부전극을 증착하여 커패시터를 제작하였다.

제작된 시료는 X선 회절 시험(XRD)에 의해 결정성을 분석하였고, 주사 전자 현미경(SEM)에 의

해 시료의 표면 및 단면형상을 관찰하였다.

전기적 특성은 Impedance analyzer (HP-4280/4192A), Semiconductor parameter analyzer (HP-4145B) 및 RT-66A 측정장치를 이용하여 비유전상수( $\epsilon_r$ ), 유전정접( $\tan \delta$ ), I-V 특성, 잔류 분극( $2Pr=Pr^+Pr^-$ ) 등 전기적 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조 위에 도포된 SBT 박막시료와 650°C 온도에서 후속 열처리된 시료의 X선 회절곡선을 보여주고 있다. 도포된 박막시료의 경우 450°C의 낮은 예비 열처리 온도로 인해 결정화가 완전히 이루어지지 않았다. 이들 시료를 650°C 온도로 후속 열처리함으로써 전형적인 perovskite 결정구조를 나타내었다. SBT[105] 회절피크의 FWHM(full at half maximum)값은 열처리전 도포된 시료에서 약 1.0°를 나타내었으며, 후속 열처리함으로써 회절 피크강도가 증가하고 FWHM값은 약 0.3°로 감소하여 결정성이 크게 개선됨을 보여주고 있다.

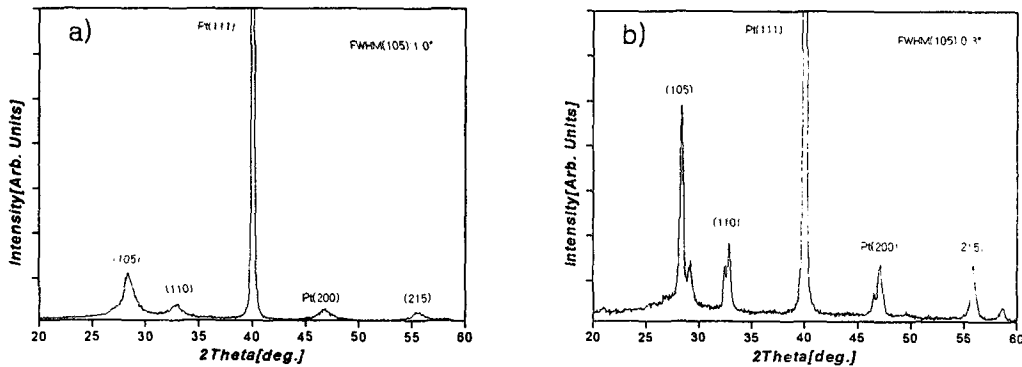


Fig. 1. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조위에 형성된 a) 도포된 박막과 b) 650°C에서 후속 열처리된 SBT 박막의 XRD 분석 곡선.

Fig. 2는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조 위에 도포된 SBT 박막과 650°C 온도에서 후속 열처리된 시료의 SEM 표면 사진을 보여주고 있다. 열처리전 도포된 박막의 경우 비교적 매끈한 표면형상을 나타내었으며, 후속 열처리된 시료의 경우 결정립 성장(grain growth)에 의해 표면형상이 거칠어지는 경향을 나타내었다.

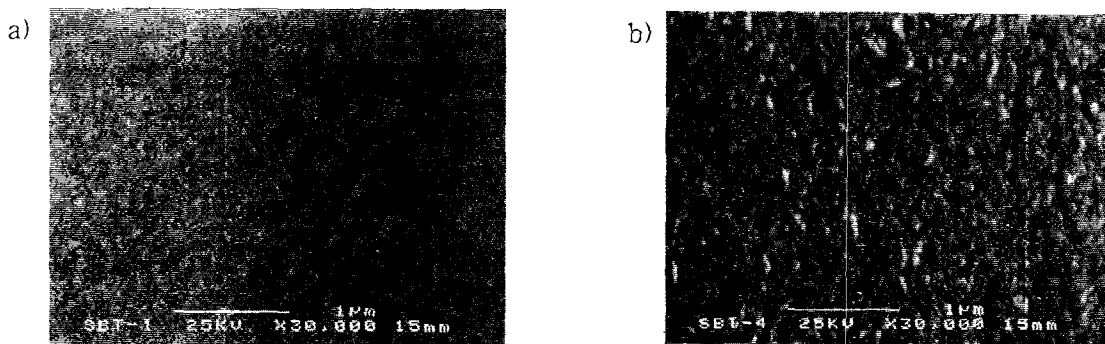


Fig. 2. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조위에 형성된 a) 도포된 박막과 b) 650°C에서 후속 열처리된 SBT 박막의 SEM 표면 사진.

Fig. 3은 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조위에 도포된 SBT 박막과 650°C 온도에서 후속 열처리된 시료의 SEM 단면 사진을 보여주고 있다. SEM 단면 사진을 통해 도포된 박막의 두께는 약 7500Å 이었으며, 후속 열처리된 시료의 경우 약 7000Å로 약 8% 수축되는 결과를 나타내었다. 이러한 수축은 유기용매의 휘발과 함께 구성 입도간의 고온 결합에 의해 전체 체적의 감소로 인해 나타난 결과로 판단된다. 단면 사진을 통해 SBT 박막과 Pt 전극 사이에는 비교적 평활한 계면형상을 나타냈으며, 뚜렷한 상호 반응층은 발견할 수 없었다.

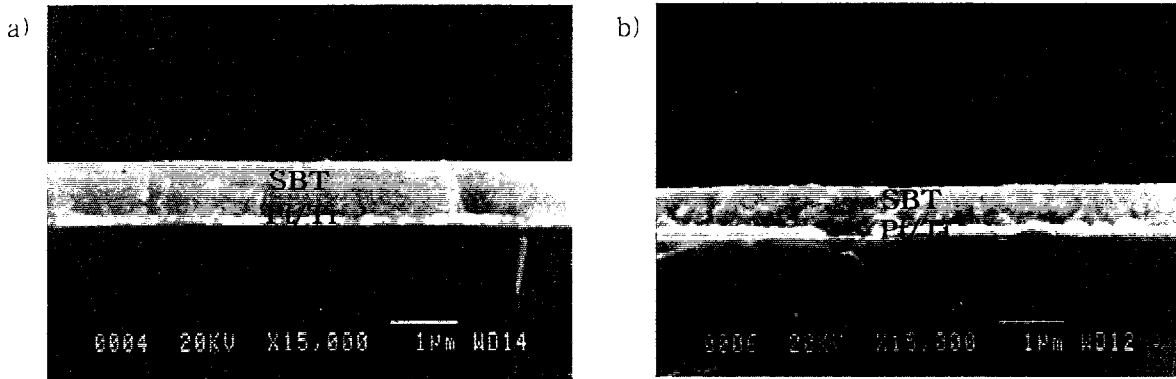


Fig. 3. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조 위에 형성된 a) 도포된 박막과 b) 650°C에서 후속 열처리된 SBT 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 4는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조위에 도포된 SBT 박막과 후속 열처리된 시료의 상온 부근에서 주파수(100Hz~1MHz)에 따른 비유전상수와 유전정접의 변화를 보여주고 있다. 650°C에서 후속 열처리된 SBT 박막의 1kHz 주파수에서의 비유전상수값은 약 250을 나타내었다. 주파수가 100Hz에서 1MHz로 증가함에 따라 비유전상수는 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 높은 주파수에서 비유전상수의 감소는 하부 전극과 입계와 관련된 주파수 분산효과에 기인하는 것으로 알려져 있다.<sup>4</sup> 유전정접값은 1kHz에서 약 0.07로 나타났으며 주파수가 100kHz로 증가함에 따라 약 0.01로 크게 감소하였다.

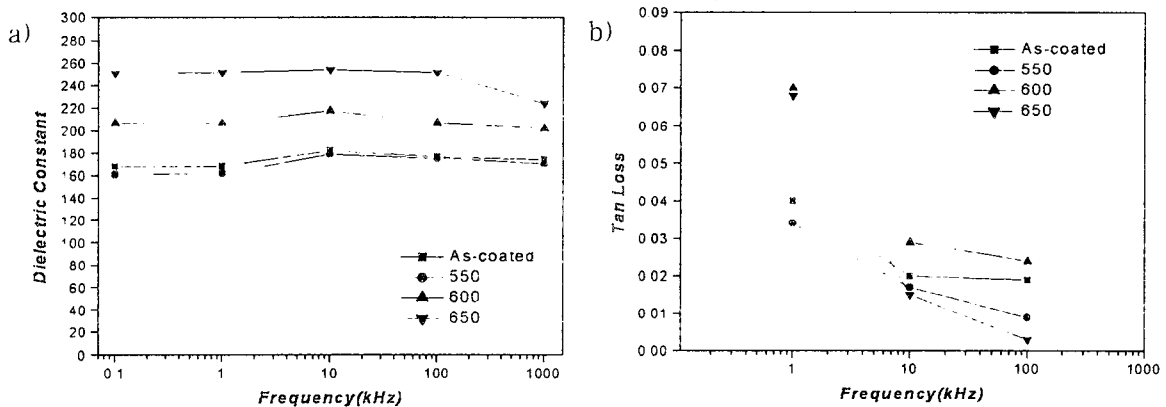


Fig. 4. 주파수에 따른 SBT 박막의 a) 비유전상수와 b) 유전정접.

Fig. 5는 Pt/Ti/SiC<sub>2</sub>/Si 기판구조위에 도포된 SBT 박막과 650°C에서 후속 열처리된 박막의 P-E 이력곡선을 나타내고 있다. SBT 박막시료의 잔류분극값(2Pr=Pr'+Pr)은 도포된 박막 시료에서 약 0.8 μC/cm<sup>2</sup>이며, 650°C 온도에서 후속 열처리시 약 3.5 μC/cm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다. 열처리된 시료에서 잔류분극값의 증가는 X선 회절시험에서 알 수 있듯이 결정성의 개선에 그 원인이 있을 것으로 판단된다. 본 실험에서 얻어진 낮은 잔류분극값은 SBT 박막성분의 불일치와 불순물상이 존재하여 나타난 결과로서 사료된다.

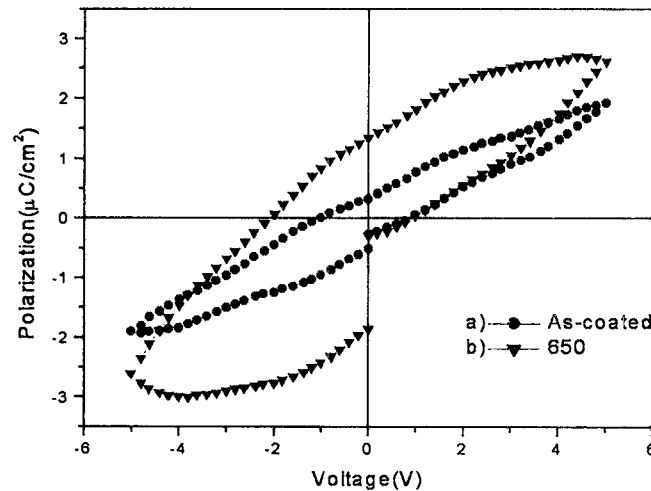


Fig. 5. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조 위에 형성된 a) 도포된 박막과 b) 650°C에서 후속 열처리된 SBT 박막의 P-E 이력곡선.

3V bias 전압에서 SBT 박막시료의 누설전류의 크기는(소자면적:  $3.14 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ ) 약 0.5~1.2 μA/cm<sup>2</sup>를 나타내었다.

#### 4. 결론

Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 하부기판구조 위에 sol-gel법에 의해 SBT 박막을 도포한 후, 650°C의 온도에서 후속 열처리하여 결정화하였다. 이를 SBT 박막시료에 대해 결정성과 전기적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) XRD 분석 결과 SBT 박막시료를 650°C의 온도에서 후속 열처리한 경우, 전형적인 perovskite 결정구조를 보여주었으며, FWHM(full width at half maximum)값이 약 0.3° 로 양호한 결정성을 나타내었다.
- (2) SEM 단면 사진으로부터 후속 열처리된 SBT 박막의 두께는 약 7000 Å으로 나타났으며, Pt 전극과 SBT 박막 사이에는 비교적 평활한 계면형상을 보여주었다.
- (3) SEM에 의한 표면형상 관찰 결과, 도포된 박막시료에서 비교적 매끈한 표면상태를 나타내었으나, 후속 열처리 후 결정화에 의해 표면상태가 거칠게 변화하였다.
- (4) 후속 열처리된 박막의 경우 1KHz에서 비유전상수( $\epsilon_r$ )와 유전정접( $\tan \delta$ )값은 약 250과 0.07 이었으며, 3V전압 인가시 누설전류값은 약 0.5 μA/cm<sup>2</sup>로 나타내었다.
- (5) 후속 열처리된 SBT 박막시료의 잔류분극값(2Pr=Pr'+Pr)은 약 3.5 μC/cm<sup>2</sup>를 나타냈다.

## 참고 문헌

1. T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa and K. Ogi, "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Film by Sol-Gel Method", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, Part 1, No. 9B, pp. 5906-5099 (1995).
2. Y. Okida, I. Koiwa, K. Ashikaga and K. Kaifu, "SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method with IrO<sub>2</sub> Electrodes", IEICE Trans. on Electron, Vol. E81, No. 4, April, pp. 560-565 (1998).
3. K. Ichiro, K. Takao, K. Hiroyo, O. Sachiko, S. Akira, O. Tetsuya and A. Katsuhiko, "Effects of H<sub>2</sub> Sintering and Pt Upper Electrode on Metallic Bi Content in Sr<sub>0.9</sub>Bi<sub>2.1</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films for Ferroelectric Memories Prepared by Sol-Gel Method", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, Part 1, No. 9B, pp. 5192-5197 (1998).
4. K. Kazumi, "Low-Temperature Synthesis of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ferroelectric Thin Films through the Complex Alkoxide Method : Effects of Functional Group, Hydrolysis and Water Vapor Treatment", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, Part 1, No. 9B, pp. 5178-5184 (1998).
5. M. Takashi, Y. Hiroyuki, W. Hitoshi and Carlos A. Paz de ARAUJO, "Characteristics of Bismuth Layered SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Film Capacitors and Comparison with Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, Part 1, No. 9B, pp. 5233-5239 (1998).
6. H. Takashi, N. Takehiro, T. Koichi and M. Yoichi, "Imprint Characteristics of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films with Modified Sr Composition", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, Part 1, No. 9B, pp. 5198-5202 (1998).
7. S. Sinharoy, et al., "Integration of Ferroelectric Thin Films into Non-Volatile Memory", J. Vac. Sci. Technol. A., Vol. 10, No. 4, pp. 1554-1561 (1992).
8. M. Sayer, A. Mansingh and A. K. Arora, Integrated Ferroelectrics, Vol. 1, p. 129 (1992).