

SBT 박막의 저온화 공정을 위한 솔-젤법 과 IrO₂ 하부전극의 효과

선봉균 · 송석표 · 김병호
고려대학교 재료공학과
(2000년 10월 27일 접수)

Effects of Sol-Gel Process and IrO₂ Bottom Electrode for Lowering Process Temperature of SBT Thin Films

Bong-Kyun Sun, Seok-Pyo Song and Byong-Ho Kim

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea
(Received October 27, 2000)

초 록

솔-젤법으로 Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ stock solution을 합성하고, IrO₂/SiO₂/Si 및 Pt/TiO_x/SiO₂/Si 기판 위에 스펀코팅법으로 약 2000 Å 정도의 두께를 가지는 SBT 박막을 제조하였다. Pt/TiO_x 전극을 사용한 SBT 박막과 비교하였을 때, IrO₂ 전극을 사용한 SBT 박막의 경우 더 낮은 급속 열처리 온도 즉, 720°C에서 형석상에서 층상 페로프스카이트상으로의 상전이가 관찰되었다. 그리고, IrO₂ 전극을 사용한 SBT 박막은 낮은 열처리에서 결정성장이 이루어졌다. IrO₂ 전극을 사용한 SBT 박막은 650°C에서 열처리 하였을 때 포화된 이력곡선을 얻었지만, Pt/TiO_x 전극을 사용한 SBT 박막은 700°C에서 열처리 하였을 때 이력곡선이 관찰되었다. IrO₂ 전극을 사용한 SBT 박막은 700°C의 열처리에서 8.79 μC/cm² (3 V)의 2Pr 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ solutions were synthesized by sol-gel process. SBT thin films with 2000 Å thickness were deposited on IrO₂/SiO₂/Si and Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrates by spin-coating. Compared with SBT thin film deposited on Pt/TiO_x electrode, SBT thin films on IrO₂ electrode were transformed to layered perovskite phase at lower RTA (rapid thermal annealing) temperature. SBT thin films deposited on IrO₂ electrode showed remarkable grain growth at low furnace annealing temperature. SBT thin films on IrO₂ electrode had saturated hysteresis loops at furnace annealing temperature of 650°C, but those on Pt/TiO_x had saturated at 700°C. The remanent polarization values (2Pr) of SBT thin films on IrO₂ electrode with furnace annealing temperature of 700°C was 8.79 μC/cm² at 3 V.

Key words : Sol-gel process, SBT thin film, IrO₂ electrode

1. 서 론

강유전체 박막의 분극반전과 히스테리시스 특성을 이용한 비휘발성 메모리인 FRAM (ferroelectric random access memory)은 고집적도, 고속구동, 고내구성, 저소비전력화를 실현할 수 있는 이상적인 메모리로 기대되어 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,2)}

FRAM은 기존 DRAM(dynamic random access memory)에서 기억소자에 쓰이는 캐패시터용 재료로 실리콘 산화막이 아닌 강유전체 산화물 박막을 사용한 것으로, 이 강유전체 산화물 박막에 전기장을 가했다가 전기장을 제거하면 잔류분극이 계속 남아있는 성질을 이용하여 비휘발성 기억소자로서 응용하게 된다.³⁾ 이러한 FRAM은 빠른 동작속도와 저전압동작 등의 DRAM이 지니고 있는 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라, 전원을 끊은 후에도 정보를 기억할 수 있는 비휘발성 자기 메모리로서의 장점 또한 갖고 있다.⁴⁾

FRAM의 캐패시터로서 주로 연구되어지고 있는 물질인 PZT(lead zirconium titanate)는 Pt 전극을 사용했을 경우, 제품의 수명과 관련된 피로현상이 심하게 발생하는 문제점을 가지고 있다.⁴⁾ 이것을 개선하기 위해 Pt 대신 산화물 전극을 사용하여 피로현상을 개선시키려는 연구가 진행되었다.⁵⁾ 한편, SBT (strontium bismuth tantalate)와 같은 층상 페로프스카이트 물질은 Bi 산화물층이 전자와 산소 공공의 sink 역할을 하여 피로특성이 우수하고, 작동전압이 낮으며, 박막 두께가 작기 때문에 고집적화에 적합하다.⁶⁾ 그러나, PZT에 비해 잔류분극값이 작고,⁷⁾ 공정온도가 800°C 정도로 기존의 반도체 제조 공정을 이용하기에는 너무 높기 때문에 공정온도를 낮추는 것이 필수적인 과제이다.

본 연구에서는 SBT 박막의 공정온도를 낮추기 위해서 저온화 공정으로 알려진 솔-젤법을 이용하여 SBT 박막을 제조하였다. IrO₂를 하부전극으로 사용하여 SBT 박막의 저온공정화를 시도하였고, Pt/TiO_x를 하부전극으로 사용한 SBT 박

막의 경우와 열처리 조건에 따른 미세구조를 SEM을 통하여 비교하였으며 그에 따른 유전적 특성도 비교, 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. SBT 박막의 제조

솔-젤법에 의한 SBT 용액의 출발물질로 strontium ethoxide ($\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$), bismuth ethoxide ($\text{Bi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)와 tantalum ethoxide ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)를 사용하였다. 용매로는 2-methoxyethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)을 사용하였다. 수분에 민감한 alkoxide를 안정화시키기 위하여 chelating agent로 ethylacetoacetate ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$)를 사용하였고, 가수분해 반응을 촉진시키기 위한 촉매로 질산(HNO_3)을 첨가하였다. 실험에서 사용한 기판은 IrO_2 가 하부전극으로 약 2000 Å 두께로 증착되어 있는 $\text{IrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 기판과 Pt가 2000 Å, TiO_x 가 400 Å의 두께로 증착되어 있는 $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 기판을 사용하였다.

SBT 용액을 스핀코팅법을 이용하여 3000 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅한 후 유기물의 탈리를 위해 400°C에서 5분간 baking 하였다. 이후 박막의 치밀화와 상전이를 촉진시키기 위해 680~760°C의 온도에서 60초간 산소분위기에서 급속 열처리(rapid thermal annealing) 하였다. 이러한 과정을 여러번 반복하여 약 2000 Å의 두께를 갖는 SBT 박막을 제조하였다. 박막의 완전한 결정화를 위해서 600°C~750°C까지 50°C 간격으로 1시간 동안 산소 분위기에서 열처리를 하였고, 스퍼터링법으로 Pt 상부전극을 증착한 후, 전기적 성질을 향상시키기 위해 산소 분위기에서 30분 동안 후열처리를 하였다. 위의 과정에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

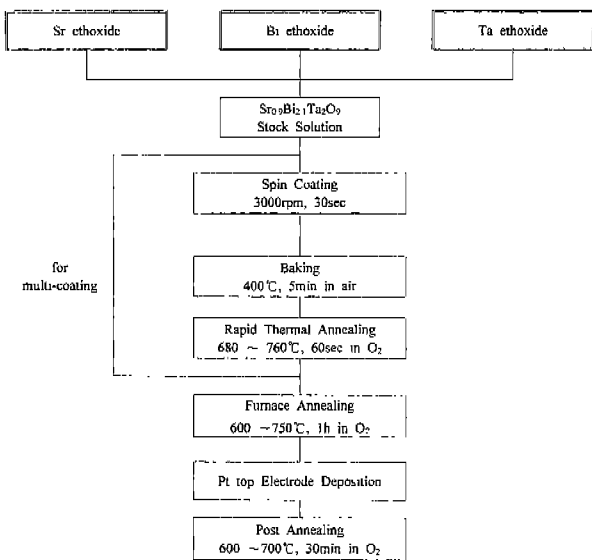


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of SBT thin films.

2.2. SBT 박막의 특성분석

제조한 SBT 박막의 급속 열처리 온도에 따른 상전이 특성 관찰하기 위하여 XRD (Philips, PW1710) 기기를 이용하여 40 kV, 200 mA, $\text{CuK}\alpha$ 로 2 θ 를 0.02°씩 증가시키고, 각 스텝에서 5초간 유지시켜가며 XRD 분석을 하였다. 이때 박막의 표면에 대한 미세구조를 SEM(JEOL, JSM-5310LV)을 이용하여 관찰하였다. 박막의 유전특성을 분석하기 위해서 RT66A(Radiant Technologies, Inc)를 사용하여 이력곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막의 상전이 특성

Fig. 2는 하부전극으로 Pt/TiO_x 를 사용한 SBT 박막의 급속 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. Pt/TiO_x 전극을 사용한 경우는 760°C에서 형석상이 층상 페롭스카이트 상으로 완전히 전이되는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 3은 하부전극으로 IrO_2 를 사용한 SBT 박막의 급

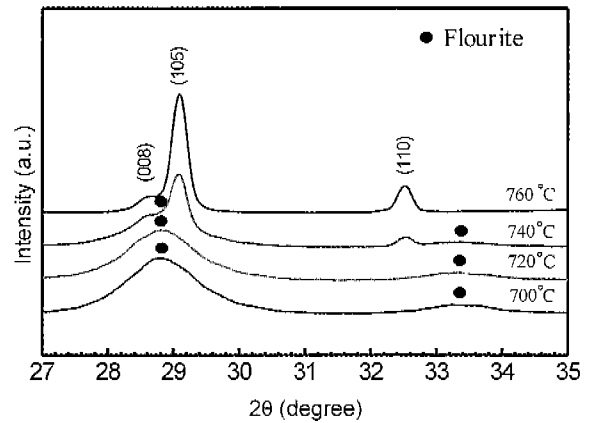


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited on Pt/TiO_x electrode with various RTA temperature.

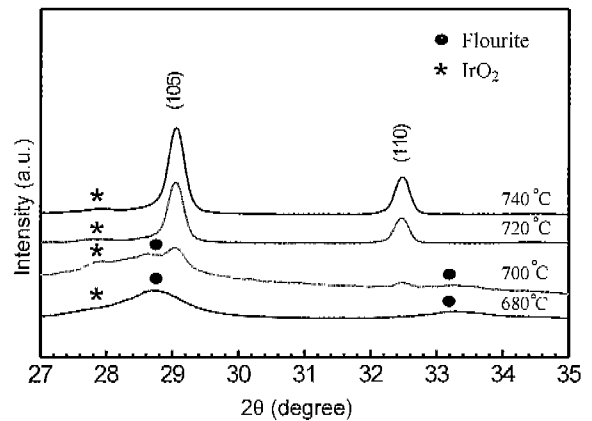


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited on IrO_2 electrode with various RTA temperature.

속 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. IrO₂ 전극을 사용한 경우 720°C에서 이미 형석상이 층상 페롭스카이트상으로 완전히 전이됨을 알 수 있으며, 이후 급속 열처리 온도가 증가하더라도 SBT 박막의 주피크인 (105) 피크와 (110) 피크에서 큰 변화가 없는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과로부터 28° 부근에 존재하는 IrO₂의 (220) 면에 의해 SBT 박막의 주피크인 (105)의 상형성이 용이하게 이루어졌다는 것을 유추할 수 있다. 또한, 720°C 정도의 급속 열처리만으로도 대부분 층상 페롭스카이트상으로 상전이 발생하였는데, 이는 IrO₂ 전극을 사용하였을 때 결정화온도가 낮아지는 효과가 있음을 보여준다.⁸⁾

위의 결과로부터 본 실험은 IrO₂ 전극을 사용한 경우와 Pt/TiO_x를 사용한 경우를 비교하기 위해 급속 열처리 온도를 720°C와 760°C를 선택하였고, SEM을 통해 미세구조를 관찰하였다.

Fig. 4와 Fig. 5에 열처리 온도에 따른 SBT 박막의 표면 미세구조의 변화를 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 입자들이 길쭉한 막대 모양으로 성장하는 것을 볼 수 있다. Pt/TiO_x 전극을 사용한 경우, 750°C에서 열처리 하였을 때 결정성장이 잘 일어난 것을 관찰 할 수 있지만, IrO₂ 전극을 사용한 경우 700°C에서 열처리 하였을 때 Pt/TiO_x 전극을 사용하여 750°C에서 열처리한 효과와 비슷함을 알 수 있었다.

3.2. 박막의 이력특성

Fig. 6과 Fig. 7은 Pt/TiO_x와 IrO₂ 하부전극 위에 제조한 SBT 박막의 열처리 온도 변화에 따른 강유전 이력곡선을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 2Pr 값이 증가하고, 이력곡선이 포화되었다. 이는 열처리 온도의 증가에 따른 SBT 결정립 크기 증가에 의한 것으로 생각된다. 각 시편에 대한 특성값을 Table 1에 정리하였다. Pt/TiO_x 전극을 사용한 SBT 박막의 경우 700°C에서 Pr/Ps 값이 3 V의 인가전압 하에서 0.46 정도로 포화된 이력곡선이 관찰되지만, IrO₂ 전극을 사용한 SBT 박막의 경우 650°C에서 Pr/Ps 값이 0.53으로 포화된 이력곡선이 관찰된다. 700°C에서 열처리한 경우 Pt/TiO_x 및 IrO₂ 전극에서 2Pr 값은 3 V의 인가전압 하에서 각각 6.35 μC/cm², 8.79 μC/cm²이지만, IrO₂ 전극을 사용할 경우 더 잘 포화된 이력곡선을 얻을 수 있었다. Pt/TiO_x 전극을 사용한 경우, 750°C에서 열처리 하였을 때 IrO₂ 전극을 사용하여 700°C에서 열처리한 경우와 비슷한 정도의 포화된 이력곡선을 얻을 수 있고, 2Pr 값도 10.38 μC/cm²을 얻었다. 또한 3 V 인가전압 하에서 Pr/Ps 값도 Pt/TiO_x 전극을 사용한 경우 750°C에서 열처리했을 때 0.60, IrO₂ 전극을 사용한 경우 700°C 열처리 했을 때 0.59로 비슷한 값을 얻었다. 이는 앞에서 설명했듯이 IrO₂의 (220)면에 의해 SBT 박막의 주피크인 (105)의 상형성이 용이하게 이루어졌다고 생각되어진다. 본 연구실의 이전 연구로부터^{9,10,11)} MOD법에 의한 SBT 박막의

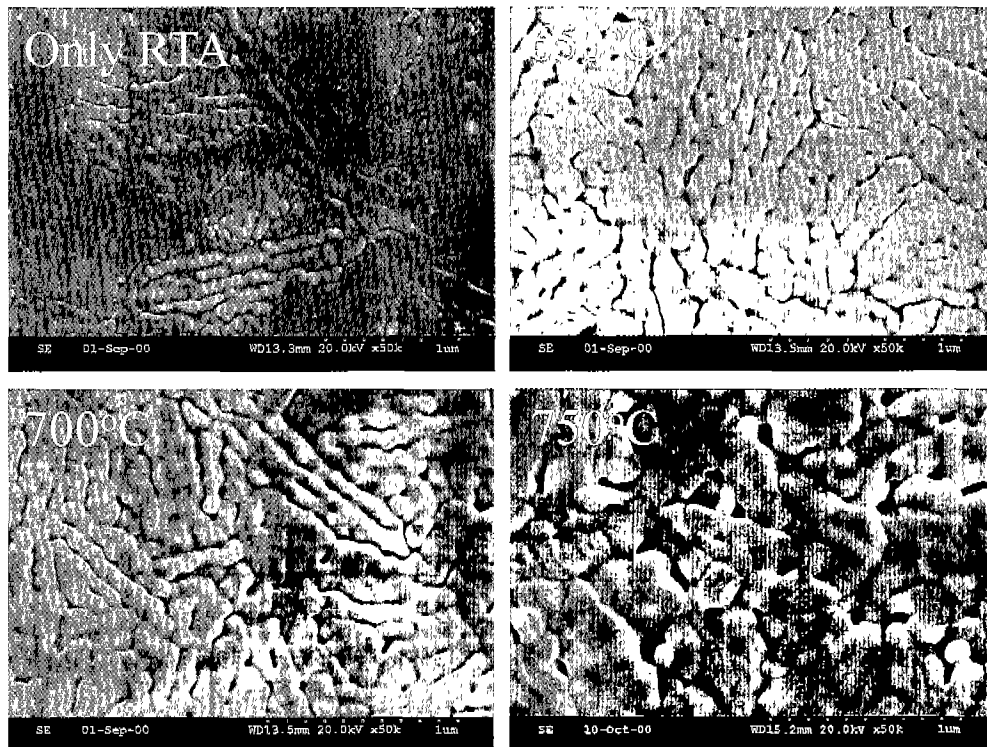


Fig. 4. SEM micrographs of Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ thin films deposited on Pt/TiO_x electrode with various furnace annealing temperatures for 1 h after RTA at 760°C.

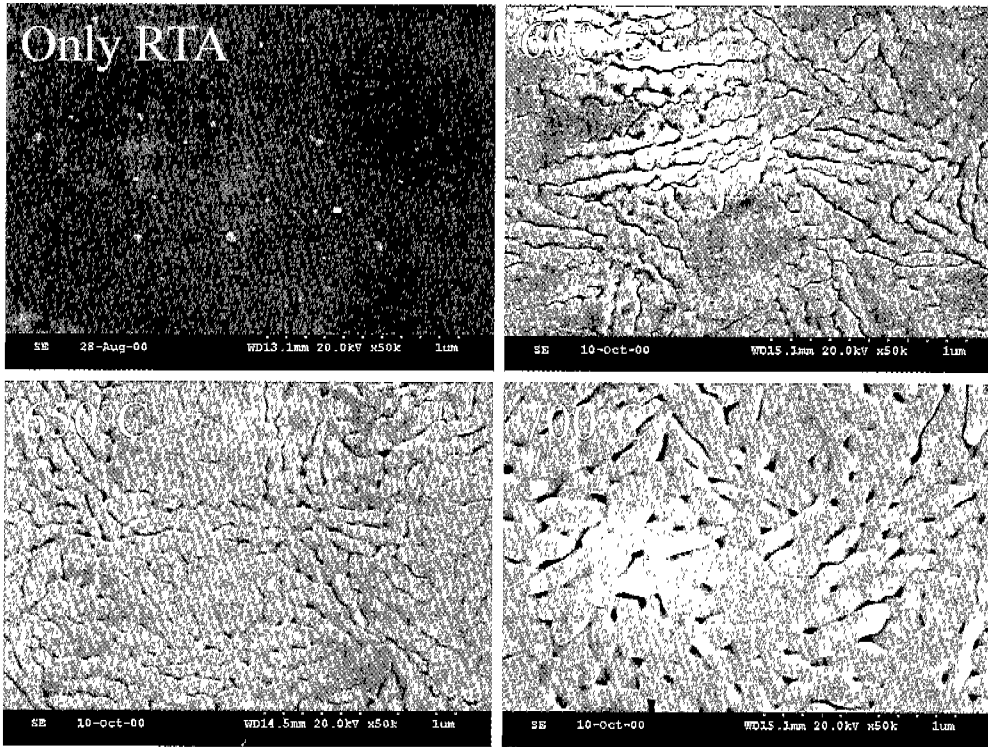


Fig. 5. SEM micrographs of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited on IrO_2 electrode with various furnace annealing temperatures for 1 h after RTA at 720°C .

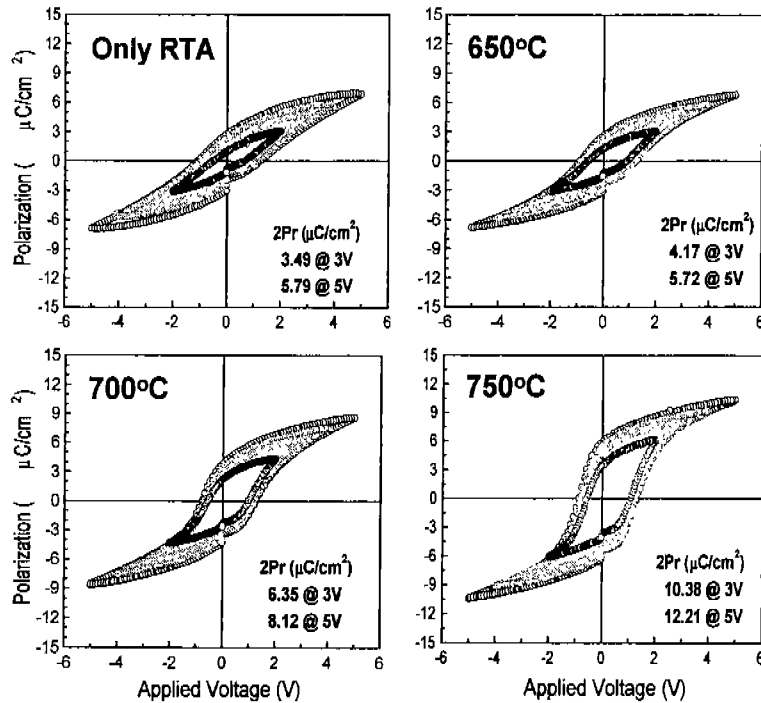


Fig. 6. P-V curves of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited on Pt/TiO_x electrode with various furnace annealing temperatures for 1 h after RTA at 760°C .

경우 Pt/Ti 및 IrO_2 전극을 사용했을 때 각각 800°C , 750°C 의 열처리에서 포화된 이력곡선을 얻을 수 있었다. 이러

한 결과로부터 용액 단계에서 M-O-M 결합의 형성으로 열처리 온도를 낮출 수 있다고 알려지니 슬-젤법과 IrO_2 전극을

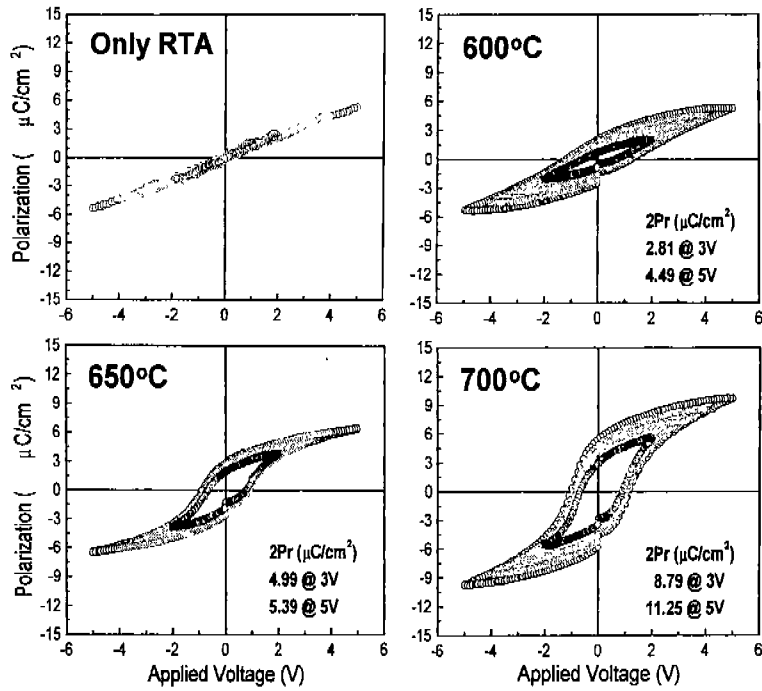


Fig. 7. P-V curves of Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ thin films deposited on IrO₂ electrode with various furnace annealing temperatures for 1 h after RTA at 720°C.

Table 1. Ferroelectric Properties of SBT Thin Films Deposited on Pt/TiO_x Electrode and IrO₂ Electrode

Furnace Annealing Temp.	Pt/SBT/Pt/TiO _x			Pt/SBT/IrO ₂		
	650°C	700°C	750°C	600°C	650°C	700°C
2Pr (µC/cm ²) at 3 V	4.17	6.35	10.38	2.81	4.99	8.79
2Pr (µC/cm ²) at 5 V	5.72	8.12	12.21	4.49	5.39	11.25
Pr/Ps at 3 V	0.36	0.46	0.61	0.37	0.53	0.59
Pr/Ps at 5 V	0.39	0.45	0.60	0.39	0.47	0.59

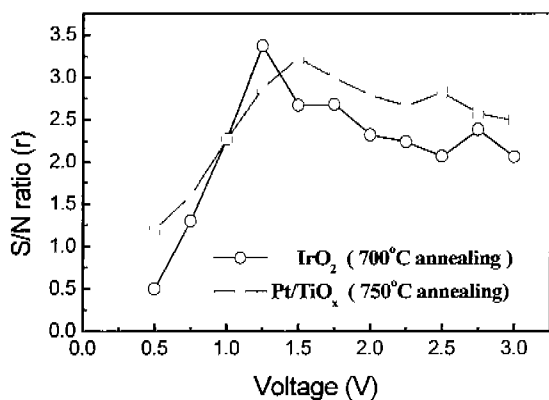


Fig. 8. The signal/noise ratio (r) of Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ thin films deposited on IrO₂ and Pt/TiO_x electrodes as a function of applied voltages.

Fig. 8은 750°C의 Pt 하부전극과 700°C의 IrO₂ 하부전극을 사용한 SBT 박막의 인가 전압에 따른 신호대 잡음비 (signal/noise ratio)를 나타낸 것이다. 여기서 S/N ratio (r)를 다음과 같이 정의하였다.¹²⁾

$$r = \frac{V_{c1} - V_{c0}}{V_{c0}} = \frac{P_{r+} - P_{r-}}{P_{s+} - P_{r+}}$$

V_{c1} 은 이력곡선으로부터 얻어지는 $(P_{s+} - P_{r-})/CD$, V_{c0} 는 $(P_{s+} - P_{r+})/CD$ 이고, CD는 데이터 라인의 equivalent load capacitance이다. 측정결과 IrO₂와 Pt/TiO_x 전극을 사용한 경우 1.2~1.7 V 범위에서 최대의 r 값을 얻었다. 이로부터 SBT 박막이 메모리소자로 쓰일 때 저전압 작동이 가능하다는 것을 보여준다.

4. 결 론

동시에 사용했을 경우에 결정화온도를 낮추는데 더욱 상승 효과가 있음을 알 수 있었다.

솔-젤법으로 강유전성 Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta₂O₉ 박막을 IrO₂와 Pt/

TiO_x 하부전극 위에 제조한 후, 열처리 조건을 변화시켜 박막의 상전이를 관찰하였고, 유전적 특성도 비교, 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pt/TiO_x 전극을 사용한 SBT 박막은 760°C, IrO₂ 전극을 사용한 SBT 박막은 720°C 급속 열처리에 의해 층상 페로스카이트 단일상을 얻을 수 있었다.

2. Pt/TiO_x 전극을 사용한 SBT 박막의 경우 열처리 온도 750°C에서 잘 포화된 이력곡선을 보이며, 3 V 인가전압 하에서 2Pr 값은 10.38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고 Pr/Ps 값은 0.60이지만, IrO₂ 전극을 사용한 SBT 박막의 경우 더 낮은 열처리 온도인 700°C에서 포화된 이력곡선을 얻을 수 있었으며, 3 V 인가전압 하에서 2Pr 값은 8.79 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고, Pr/Ps 값은 0.59였다.

3. 위의 결과로부터 솔-겔법 및 IrO₂ 전극의 사용이 SBT 박막의 결정화 온도를 700°C 이하로 낮추는데 효과가 있다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국과학재단의 학술연구 조성비(97-0300-0601-3)에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사를 드립니다.

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 SrBi₂Ta₂O₉ for Non-volatile Memory Applications," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **433**, 97-108 (1996).
2. Y. Xu, "Ferroelectric Thin Films," pp.206-210 in *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North Holland, 1991.
3. A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri and S. R. Summerfelt, "High Permittivity Perovskite Thin Films for Dynamic Random-access Memories," *MRS Bulletin, Electroceramic Thin Films Part II*, 46-52 (1996).
4. M. Suzuki, "Review on Future Ferroelectric Nonvolatile Memory : FeRAM- From the Point of View of Epitaxial Oxide Thin Films-," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 1099-1111 (1995).
5. H. Fujisawa, S. Hyodo, K. Jitsui, M. Shimizu, H. Niu, H. Okino and T. Shiosaki, "Electrical Properties of PZT Thin Films Grown on Ir/IrO₂ Bottom Electrodes By MOCVD," *Integrated Ferroelectrics*, **21**, 107-114 (1997).
6. C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, "Fatigue-free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrodes," *Nature*, **374**, 627-629 (1995).
7. O. Auciello, "A Critical Comparative review of PZT and SBT-based Science and Techology for Non-volatile Ferroelectric Memories," *Integrated Ferroelectrics*, **15**, 211-220 (1997).
8. M. S. Jeon, H. S. Lee, I. D. Kim and D. K. Choi, "Ferroelectric Properties and Comparison between PZT/IrO₂ and PZT/Ir," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **6**(1), 64-67 (2000).
9. T. H. Kim, S. P. Song and B. H. Kim, "Effects of Bottom Electrode to Dielectric and Electrical Properties of MOD Derived Ferroelectric SBT Thin Films," *J. Electric and Electronic Materials*, **13**(8), 694-699 (2000).
10. J. K. Joo, S. P. Song and B. H. Kim, "The Preparation and Characterization of Bismuth Layered Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Process (I. Effects of Rapid Thermal Annealing and Post Annealing Temperatures on Dielectric and Electrical Properties of MOD Derived Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉ Thin Films)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(9), 945-952 (1998).
11. B. M. Park, S. P. Song, B. J. Jeong and B. H. Kim, "Dielectric and Electrical Properties of Sr_{0.9}Bi_{2+x}Ta₂O₉ Thin Films on IrO₂ Electrode," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(3), 233-239 (2000).
12. T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe and C. A. Paz de Araujo, "Characteristic of Bismuth Layered SrBi₂Ta₂O₉ Thin-film Capacitors and Comparison with Pb(Zr, Ti)O₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5233-5239 (1995).