

Sol-gel Self-patterning 기술을 이용한 광감응성 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 박막의 제조기술에 관한 연구

양기호[†] · 박태호 · 임태영* · 오근호** · 김병호

고려대학교 재료공학과

*요업기술원

**한양대학교 세라믹공학과

(2002년 5월 23일 접수; 2002년 8월 7일 승인)

A Study on Fabrication of Photosensitive $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ Thin Film by Sol-gel Self-patterning Technique

Ki-Ho Yang[†], Tae-Ho Park, Tae-Young Lim*, Keon-Ho Auh** and Byong-Ho Kim

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

*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 158-801, Korea

**Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 23, 2002; Accepted August 7, 2002)

초 록

Photosensitive sol solution을 이용한 self pattern된 박막은 photoresist/dry etching process에 비해 박막의 제조과정이 간단하다는 장점을 가지고 있다. 이 연구에서는 photosensitive sol solution을 이용하여 spin coating법에 의해 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 의 조성을 갖는 강유전체 박막을 제조하였으며 출발원료는 $Sr(OC_2H_5)_2$, $Bi(TMHD)_3$ 와 $Ta(OC_2H_5)_5$ 를 사용하였다. SBT 박막에 UV 노광시간을 증가시키에 따라 M-O-M 결합이 생성되면서 metal β -diketonate의 UV 흡수 피크 강도는 감소되었고 SBT 박막에 UV 조사에 따른 용해도 차이가 생기면서 fine patterning을 얻을 수 있었다. 또한 UV가 조사된 SBT 박막의 강유전 특성이 UV가 조사되지 않은 것보다 우수하였다.

ABSTRACT

Self-patterning of thin films using photosensitive sol solution has advantages such as simple manufacturing process compared to photoresist/dry etching process. In this study, ferroelectric $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ thin films have been prepared by spin coating method using photosensitive sol solution. Strontium ethoxide, tetramethylheptanedionato bismuth and tantalum ethoxide were used as starting materials. As UV exposure time to the SBT thin film increased, the UV absorption peak intensity of metal β -diketonate decreased due to reduced solubility by M-O-M bond formation. Solubility difference by UV irradiation on SBT thin film allows to obtain a fine patterning of thin film. Also, The ferroelectric properties of the UV irradiated SBT thin films were superior to those of the no-UV irradiated films.

Key words : Sol-gel process, SBT thin film, Self-patterning

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 커패시터용 재료로 실리콘 산화막이 아닌 강유전체 산화물 박막을 사용한 것으로, 이 강유전체 산화물 박막에 전기장을 가했다가 전기장을 제거하면 잔류분극이 계속 남아있는 성질을 이용하여 비 휘발성 기억소자로서 응용하게 된다.³⁾ 이러한 FRAM은 빠른 동작속도와 저전압 동작 등 DRAM이 지니고 있는 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라, 전원을 끊은 후에도 정보를 기억할 수 있는 비 휘발성 자기 메모리로서의 장점 또한 갖고 있다.⁴⁾

FRAM의 커패시터로서 주로 연구되어지고 있는 물질인

[†]Corresponding author : Ki-Ho Yang

E-mail : yangkh73@lycos.co.kr

Tel : +82-2-921-9237 Fax : +82-2-921-9237

PZT(Lead Zirconium Titanate)는 Pt 전극을 사용할 경우, 제품의 수명과 관련된 피로현상이 심하게 발생하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 이것을 개선하기 위해 Pt 대신 산화물 전극을 사용하여 피로현상을 개선시키려는 연구가 진행되었다.⁵⁾ 한편, SBT(Strontium Bismuth Tantalum)와 같은 층상 페로스카이트 물질은 피로특성이 우수하고, 작동전압이 낮으며, 박막 두께가 얇기 때문에 고집적화에 적합하다.⁶⁾

최근 정보화 사회로 급속하게 변화하면서 각종 휴대 정보 통신 기기 및 다양한 정보 기억 장치의 수요가 급성장 하고 있으며 특히 소형화 및 저 전력화가 가능한 소자를 요구하게 되었다. 소형화와 저 전력화를 위해서는 더욱 얇고 신뢰성이 높은 전자소자의 박막이 필요하며 박막의 고기능성뿐만 아니라 소자의 미세 patterning 기술이 점차 중요성을 더해 가고 있다.⁷⁾ 또한 현재 박막의 미세 patterning에 가장 많이 사용되는 방법은 박막을 형성하고 고분자인 photoresist를 박막 위에 코팅한 후 photomask를 통해 자외선을 조사하여 patterning하고 플라즈마를 이용하여 에칭 하는 방식이다. 이러한 공정은 복잡하고 박막의 오염 및 손상 측면에서 많은 문제점이 발생하고 있다.⁸⁾ 따라서 박막에 오염이나 손상이 적은 self patterning 기술의 확립은 그 중요성이 증가될 것이라고 생각된다.

β -diketone물질로 chelate된 metal alkoxide는 $\pi-\pi^*$ 결합에 의한 UV 흡수과장 대를 나타내며 gel 박막표면에 흡수과장대의 UV를 조사할 경우 UV 조사된 부분은 M-O-M 결합을 형성하면서 solvent에 대한 용해도가 급격히 낮아지게 된다.⁹⁾

본 연구에서는 이러한 특성을 이용하여 photosensitive sol solution을 합성하고 기판에 박막을 형성한 후 UV를 조사하여 만든 강유전체 SBT 박막의 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료의 선정과 박막의 제조

Sr, Bi, Ta-ethoxide 물질에 2,2,6,6-Tetramethyl 3,5-Heptane Dione(TMHD), Ethylacetoacetate(EAcAc), Benzoylacetone(BzAc)와 Acetylacetone(AcAc)를 chelate 시키고 각 물질의 UV 흡광피크를 검토하여 가장 적합한 β -diketone 물질을 선정하였고 Strontium Ethoxide($Sr(OC_2H_5)_2$)+EAcAc, Bi(TMHD)₃, Tantalum Ethoxide($Ta(OC_2H_5)_5$)+EAcAc로서 photosensitive SBT stock solution을 합성하였다. 용매로는 2-methoxyethanol($CH_3OCH_2CH_2OH$)을 사용하였으며 가수분해 반응을 촉진시키기 위한 촉매로 질산(HNO_3)을 첨가하였다. 또한 박막의 코팅성을 높이기 위해 ethylene glycol($HOCH_2CH_2OH$)을 첨가하였다. 기판은 Pt가 2000 Å, TiO_x

가 400 Å의 두께로 증착되어 있는 $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ 기판을 사용하였다.

SBT 박막을 self patterning한 시편과 전기적 특성을 조사하는 시편은 따로 만들었으며 UV 조사가 박막의 전기적 특성에 미치는 영향을 알기 위해 UV 조사한 시편과 하지 않은 시편을 각각 제조하였다. SBT 용액을 스핀 코팅 법을 이용하여 2500 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅한 후 UV를 조사한 시편은 patterning 과정과 동일하게 하기 위해 2-methoxyethanol(leaching solvent)안에서 약 10초간 leaching한 후 유기물의 탈리를 위해 400°C에서 5분간 baking 하였으며 UV를 조사하지 않은 시편은 SBT 용액을 코팅하고 바로 baking하였다. 이러한 과정을 여러 번 반복하여 약 2000 Å 이상의 두께를 갖는 SBT 박막을 제조하였다. 박막의 결정화를 위해서 660~780°C까지 40°C 간격으로 1시간 동안 산소 분위기에서 로열처리를 하였고, 스퍼터링 법으로 Pt 상부전극을 증착한 후, 전기적 성질을 향상시키기 위해 산소 분위기에서 30분 동안 각 시편 열처리온도와 동일하게 후열처리를 하였다. 준비과정은 아래의 Fig. 1에 나타내었다.

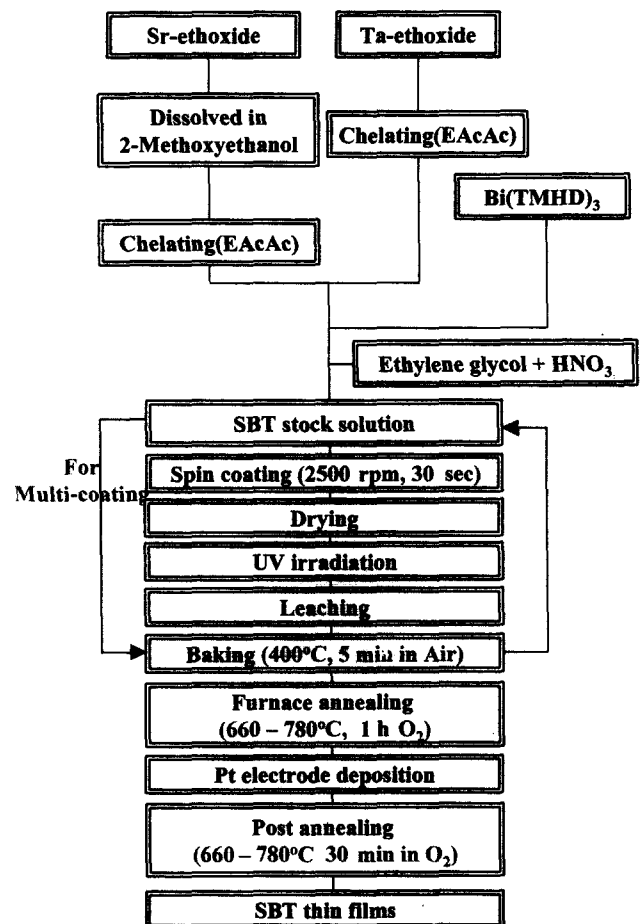


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of self patterning SBT thin films.

2.2. SBT 박막의 특성분석

Photosensitive 용액 및 gel 막의 흡광특성을 조사하기 위하여 UV/VIS spectrophotometer(HP 8456, Hewlett Packard)를 이용하여 200 nm에서 500 nm 사이의 흡수율을 측정하였다. 또한 6 W의 254 nm 파장의 UV lamp(VL-6LC, VILBER LOURMAT)를 이용하여 노광하였으며, 제조된 SBT 박막의 급속 열처리 온도에 따른 상전이 특성을 관찰하기 위하여 XRD(MAC Science. Co. Ltd, M03XHF²²) 기기를 이용하여 40 kV, 30 mA, CuK α 로 2 θ 를 0.02 $^{\circ}$ 씩 증가시키고, 각 스텝에서 5초간 유지시켜가며 XRD 분석을 하였다. 이때 박막의 표면에 대한 미세구조를 SEM(JEOL, JSM-5310LV)을 이용하여 관찰하였다. 박막의 전기적 특성을 분석하기 위해서 RT66A(Radiant Technologies, Inc)를 사용하여 P-V 이력곡선을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SBT 원료의 광학특성 및 UV 효과

Fig. 2는 출발원료의 chelating agent를 결정하기 위해 여러 가지 β -diketone 물질을 chelate시킨 후 UV 흡광피크를 조사한 것이다. 그리고 아래의 Table 1에 그 결과를 종합하였다.

위의 결과로 부터 UV 흡수대가 가장 비슷한 Sr-ethoxide + EAcAc, Bi-ethoxide+TMHD, Ta-ethoxide+EAcAc를 각각 출발원료로 선정하고 stock solution을 합성 spin coating

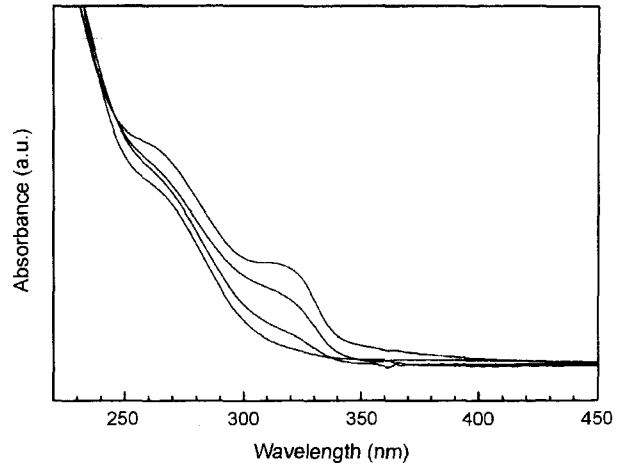


Fig. 3. Change in UV/VIS spectra with UV-irradiation time on the SBT thin film.

한 후 gel film에 UV를 시간별로 조사하여 흡광 피크의 변화를 관찰하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

약 280 nm와 320 nm 파장 대에서 나타나던 흡수대가 UV 노광시간이 길어지면서 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며 UV광이 조사된 부분은 M-O-M 결합형성에 의해 용해도가 감소하여 leaching solvent에 씻겨 나가지 않았다.

미세 patterning을 위한 마스크는 Cr이 coating된 quartz mask를 이용하여 patterning을 하였다. Fig. 4는 이러한 특성을 이용하여 포토마스크의 형상대로 미세 patterning한

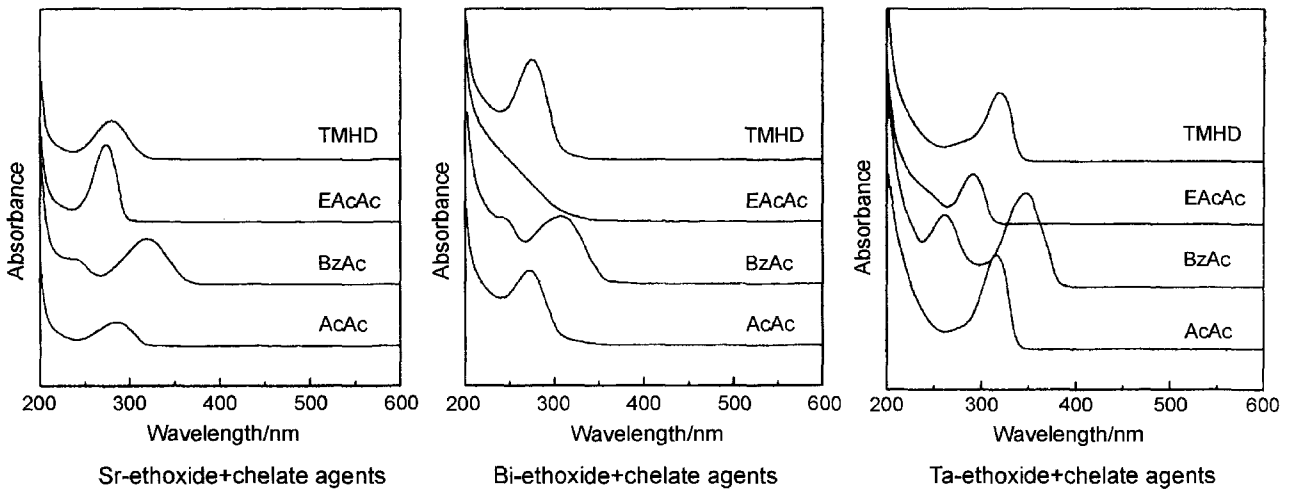


Fig. 2. UV/VIS spectra of chelated metal alkoxides.

Table 1. Summary of Max in UV Absorption Peaks on Chelated Starting Materials

Sr-ethoxide+TMHD	280 nm	Bi-ethoxide+TMHD	274 nm	Ta-ethoxide+TMHD	319 nm
		Bi-ethoxide+EAcAc	-	Ta-ethoxide+EAcAc	291 nm
Sr-ethoxide+BzAc	319 nm	Bi-ethoxide+BzAc	306 nm	Ta-ethoxide+BzAc	348 nm
Sr-ethoxide+AcAc	280 nm	Bi-ethoxide+AcAc	271 nm	Ta-ethoxide+AcAc	314 nm

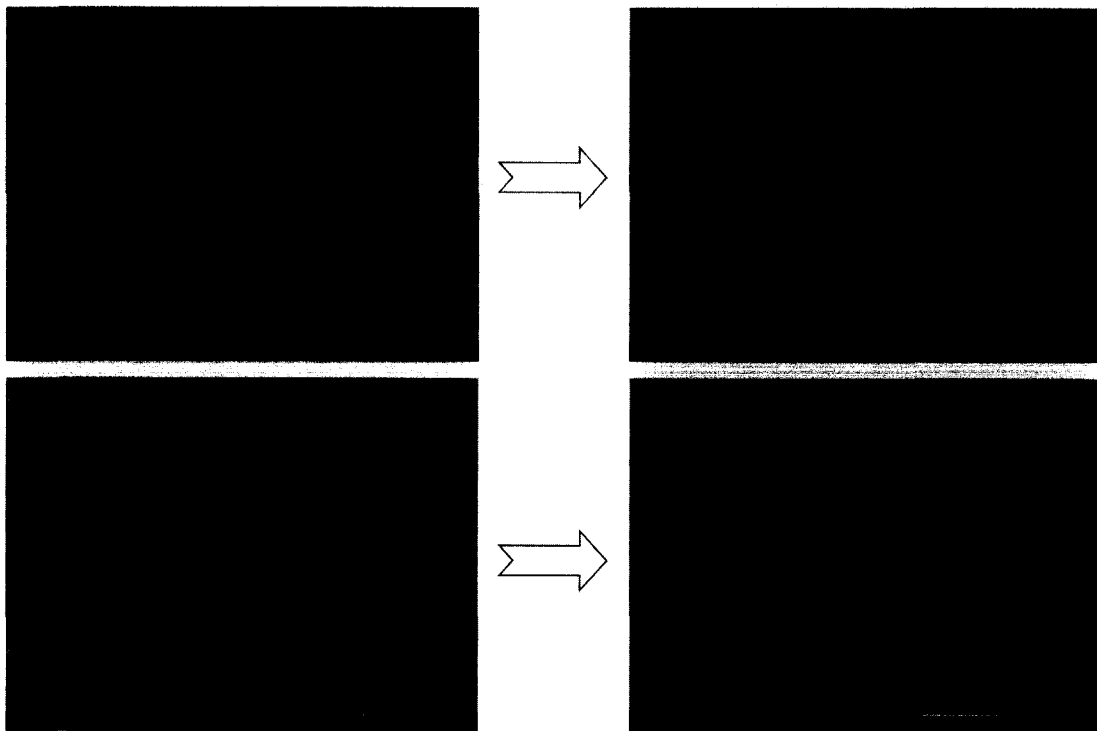


Fig. 4. SEM micrographs of the patterned SBT film on a Pt/TiO_x/Si substrate.

Table 2. EPMA of SBT Thin Films Baked at 400°C

Leaching	Cation Number of analysis	Sr Bi Ta		
		compositions(rel. to O ₉)		
After leaching	1	0.9430	2.0371	2.0006
	2	0.9014	2.0289	1.9771
	3	0.9218	2.1070	1.9671
	Average	0.9220	2.0577	1.9816
Before leaching	1	0.9109	1.9615	2.0187
	2	0.8501	2.0418	1.9714
	3	0.9675	2.0925	1.9575
	Average	0.9095	2.0319	1.9825

후 400°C 열처리한 SBT 박막의 모습을 나타내고 있다.

위의 그림에서 가장 미세한 패턴은 직경이 약 5 μm이며 이로부터 더욱 정밀한 장비가 갖춰진다면 nm 단위의 패턴까지도 얻을 수 있을 것으로 생각된다. Table 2에서 SBT 박막의 leaching 전후의 조성변화를 알아보기 위해 EPMA 분석 결과를 표기하였다.

Sr/Bi/Ta=0.9/2.1/2의 mole fraction의 비율로 제조된 photosensitive SBT stock solution을 이용하여 박막 코팅 후 UV 조사하고 400°C에서 열처리한 SBT 박막과 UV 조사 후 patterning을 위해 leaching한 후 400°C에서 열처리한 SBT 박막의 Sr, Bi 및 Ta의 조성비를 각각 3회 측정 한 후

평균 조성비를 계산하였다. 이때 EPMA의 측정 오차범위는 ±0.1 몰분율이었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 SBT 박막의 노광후 leaching 전의 Sr/Bi/Ta의 몰분율은 0.92/2.05/1.98이었고, leaching 후의 조성비는 0.91/2.03/1.98의 비율로 거의 비슷한 값을 나타내고 있어 patterning을 위한 노광 및 leaching 공정이 self patterning된 SBT 박막의 조성에 영향을 미치지 않고 최종적으로 원하고자 하는 화학 조성비를 갖는 SBT 박막의 patterning을 형성할 수 있음을 알 수 있었다.

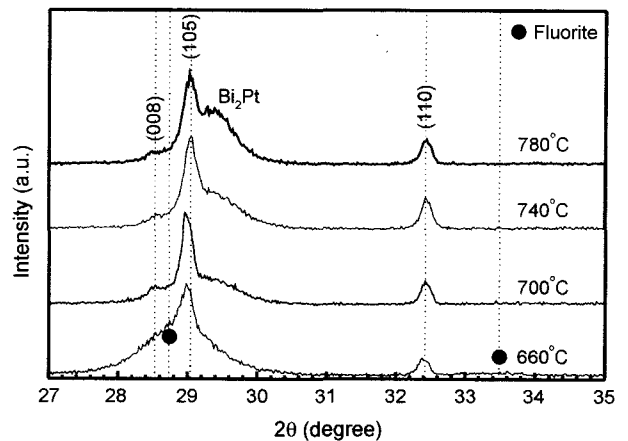


Fig. 5. XRD patterns of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films with various temperatures (No UV-irradiation).

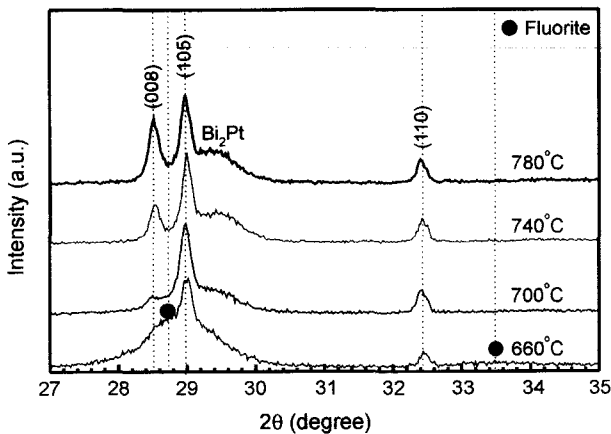


Fig. 6. XRD patterns of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films with various temperatures (UV irradiation).

Figs. 5 와 6은 UV를 조사한 SBT photosensitive solution 박막과 UV 조사를 하지 않은 SBT photosensitive solution 박막의 열처리 온도별 XRD pattern을 나타낸 것이다.

두 시편 모두 660°C에서 열처리한 시편의 경우 pyrochlore 상과 perovskite상이 함께 존재하며 700°C 이상에서 열처리한 시편부터 완전히 perovskite 상으로 바뀌어 결정화가 잘 이루어진다는 것을 알 수 있었다. 또한 UV 조사를 하지 않은 시편과 UV를 조사한 시편의 XRD상을 비교해 본 결과 UV를 조사한 시편에서 SBT (008)면이 크게 성장한 것을 알 수 있었다.

3.2. UV 조사가 SBT 박막의 강유전특성과 미세구조에 미치는 효과

UV가 박막의 이력곡선에 미치는 영향을 조사하기 위해 UV를 조사한 시편과 조사하지 않은 시편으로 나누어 각각의 미세구조 변화와 이력곡선을 관찰하였다. UV를 조사하지 않은 시편의 미세구조는 Fig. 7과 같이 660°C 열처리 하였을 경우 매우 미세한 결정들로 이루어진 매트릭스 내에 수십 nm에서 100 nm의 결정들이 산재되어있는 구조를 나타내고 있다는 것을 알 수 있었고 열처리 온도를 700°C로 증가시켰을 때에는 660°C에서 생성된 약 100 nm의 결정들이 성장하고 미세한 결정들로 이루어진 매트릭스 영역이 줄어들었음을 관찰할 수 있었다. 열처리 온도를 740°C, 780°C로 증가시키면 점점 더 매트릭스 영역은 줄어들어 없어지는 경향을 보였고, 결정들은 성장하여 서로 접촉하는 미세구조를 보였다. 하지만 740°C와 780°C의 미세구조로 비교했을 경우 결정크기는 약 100~200 nm로 별로 큰 차이를 보이지 않았다. Fig. 8은 UV를 조사하지 않은 SBT 박막의 열처리 온도 변화에 따른 이력곡선을 나타낸 것이다. Figs. 7과 8에서 볼 수 있듯이 약 700°C에서 결정성장이 일어나기 시작하고 740°C에서 로열 처리한 경우 Pr/Ps 값이 3 V의 인가전압 하에서 0.44, 2Pr 값은 $5.15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었고 780°C에서 로열 처리한 경우 Pr/Ps 값이 3 V의 인가전압 하에서 0.49, 2Pr 값은 $5.98 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다.

Figs. 9와 10에 UV 조사를 시킨 시편의 SEM으로 관찰한 미세구조와 이력곡선을 나타내었다. UV 조사가 전기적 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 patterning 하지

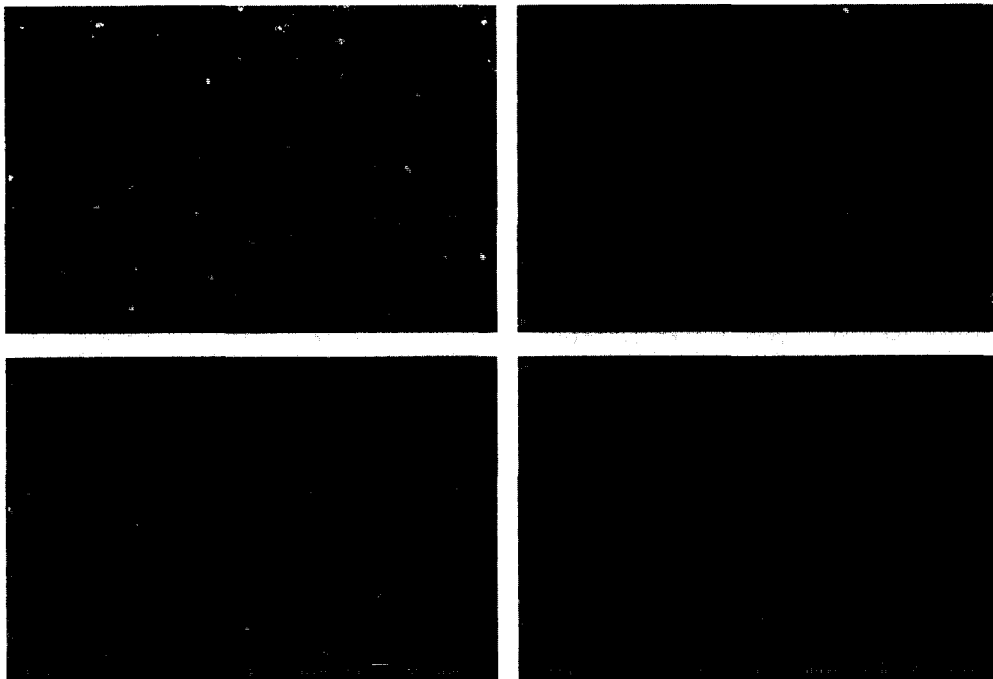


Fig. 7. SEM micrographs of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films with various furnace annealing temperatures for 1h (No UV-irradiation).

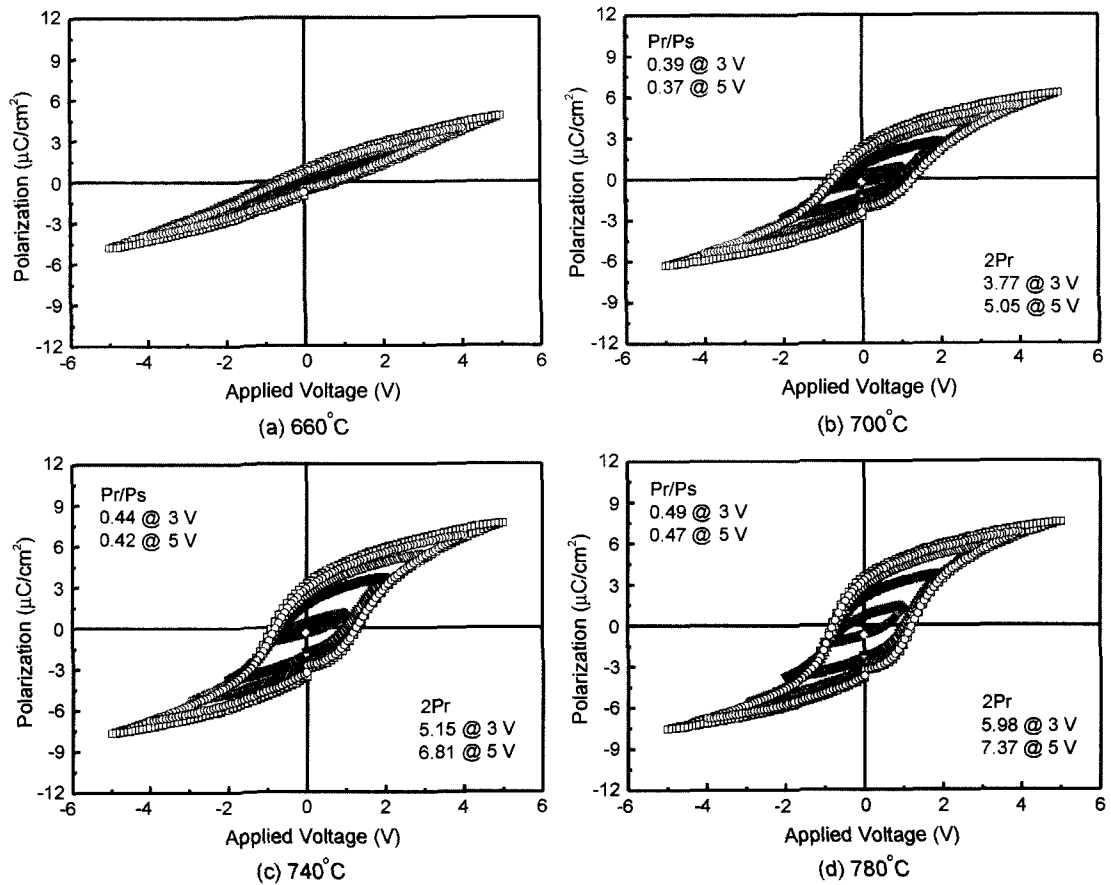


Fig. 8. Hysteresis loops of SBT thin films (No UV-irradiation).

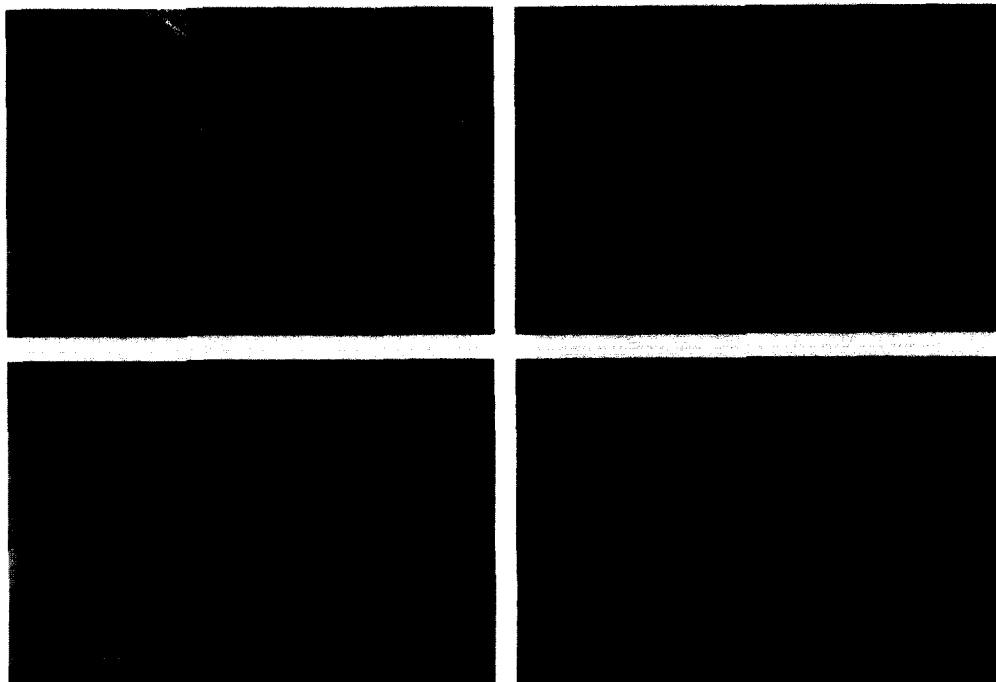


Fig. 9. SEM micrographs of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films with various furnace annealing temperatures for 1 h (UV-irradiation for 30 min).

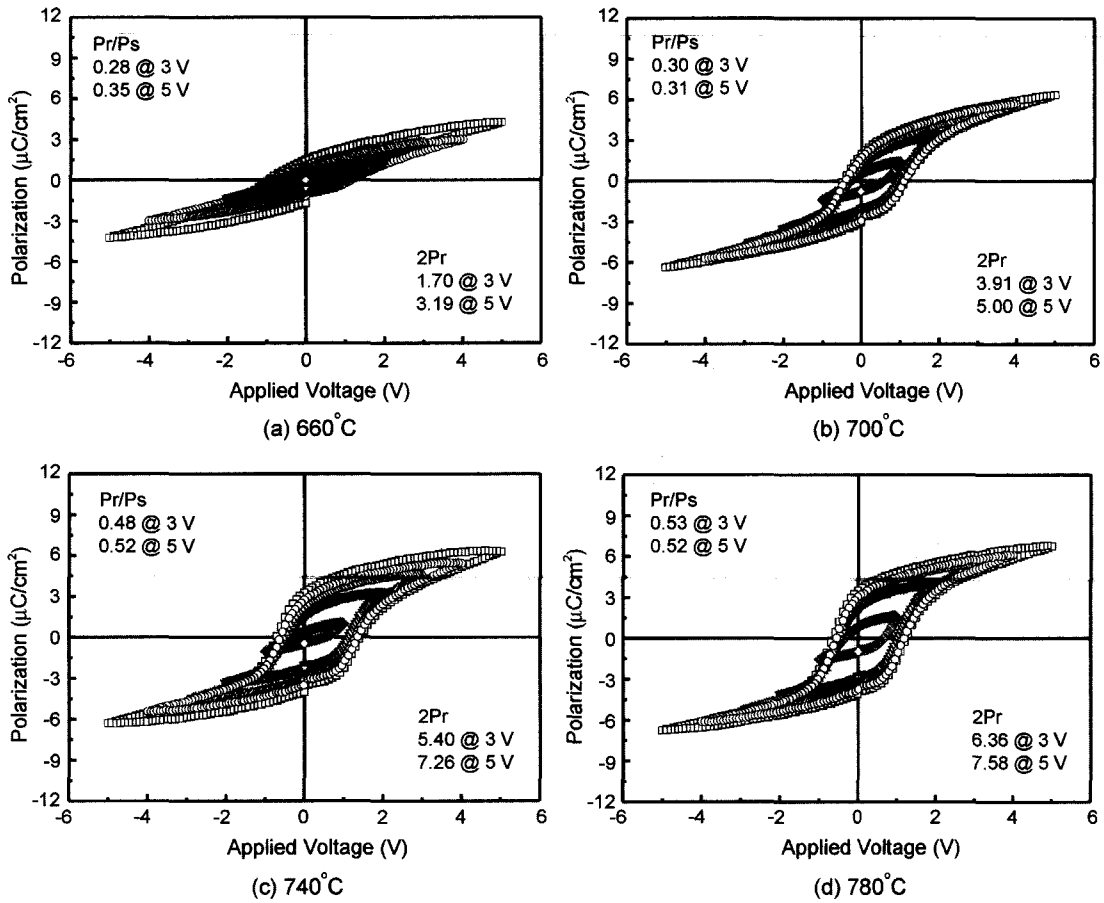


Fig. 10. Hysteresis loops of SBT thin films(UV irradiation).

Table 3. Summary of Hysteresis Loops of SBT Thin Films

Furnace annealing temp (°C)	UV-irradiation				No UV-irradiation			
	660	700	740	780	660	700	740	780
Ps/Pr at 3 V.	0.28	0.30	0.48	0.53	-	0.39	0.44	0.49
2Pr (μC/cm ²) at 3 V.	1.70	3.91	5.40	6.36	-	3.77	5.15	5.98

않은 시편에서 실시하였다. UV를 조사하지 않은 경우와는 달리 660°C에서 약 300~400 nm의 길이의 막대모양의 SBT 결정들이 생성되고 열처리 온도가 높아질수록 결정들의 크기가 점점 커지고 780°C에서 400~500 nm의 결정 크기를 갖는 것을 알 수 있었으며 UV를 조사한 경우 UV를 조사하지 않은 SBT 박막의 결정보다 결정크기가 크고 결정성이 좋다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 UV 조사에 의하여 M-O-M 축합반응이 활성화 되고 이로 인해 660°C에서 이미 결정성장이 일어나기 시작하는 것으로 생각된다. 이는 UV 조사가 micro-patterning을 할 수 있는 이점뿐만 아니라 SBT 결정성을 향상시키는 장점을 가지고 있다고 생각된다.

이 시편들의 이력곡선을 Fig. 10에 나타내었다. 이력곡

선에서는 740°C에서 열처리한 경우 Pr/Ps 값이 3 V의 인가전압 하에서 0.48, 2Pr 값은 5.40 μC/cm²이었고 780°C에서 열처리한 시편의 경우 Pr/Ps 값이 3 V의 인가전압 하에서 0.53, 2Pr 값은 6.36 μC/cm²로 UV를 조사하지 않은 시편에서보다 강유전 특성이 향상되는 경향을 나타내었다. 그리고 이력곡선에서 전반적으로 오른쪽으로 약간씩 shift되는 경향이 있으며 코팅 기술에 대한 앞으로의 연구가 계속되어야 한다고 생각된다.

4. 결 론

Photosensitive solution을 이용하여 sol-gel법으로 강유전성 SBT 박막을 제조하고 UV를 조사하여 미세 patterning

을 하고 UV 조사가 박막의 전기적 특성에 대해 어떤 영향을 미치는가에 대해 연구한 결과는 다음과 같다.

1. Photosensitive solution을 이용하여 수 μm 크기의 SBT 박막 미세 pattern들을 얻을 수 있었다.

2. UV를 조사한 시편과 UV를 조사하지 않은 시편의 전기적 특성을 비교해 보았을 때 UV를 조사한 시편에서 Pr/Ps(at 3 V)에서는 약 8%, 2Pr(at 3 V)에서 약 5% 정도 더 향상된 전기적 특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 학술연구조성비(2000-1-30100-014-3)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 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ for Non-volatile Memory Applications," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **433** 97-108 (1996).
2. Y. Xu, "Ferroelectric Thin Films," pp.206-10 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** 107-14 (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** 627-29 (1995).
7. J-C. Lee, Y-H. Oh and S-H. Kim, "Semiconductor and Informationized Society(in Kor.)," *Sigma Press*, 55-6 (1999).
8. S. DeOrnellas, P. Rajora and A. Cofer, "Challenges for Plasma Etch Integration of Ferroelectric Capacitors in FeRAM's and DRAM's," *Integrated Ferroelectrics*, **17** 395-402 (1997).
9. N. Tohge and Y. Takama, "Direct Fine-patterning of PZT Thin Films Using Photosensitive Gel Films Derived from Chemically Modified Metal-alkoxides," *J. of Mater. Sci.*, **10** 273 (1999).