

Self-patterning 기술을 이용한 강유전체 메모리 전극용 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 박막의 제조에 관한 연구

손현수[†] · 김병호

고려대학교 재료공학과

(2002년 12월 24일 접수; 2003년 2월 17일 승인)

A Study on Fabrication of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Thin Films as an Electrode for Ferroelectric Memory by Self-patterning Technique

Hyun-Soo Shon[†] and Byong-Ho Kim

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

(Received December 24, 2002; Accepted February 17, 2003)

초 록

Photosensitive sol solution을 이용한 self pattern된 박막은 photoresist/dry etching process에 비해 박막의 제조과정이 간단하다는 장점을 가지고 있다. 이 연구에서는 강유전성 메모리소자의 산화물 전극재료로 사용되고 있는 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO)를 photosensitive sol solution을 이용하여 spin coating법으로 제조하였으며 출발원료는 La-2methoxyethoxide, Sr-ethoxide, Co-2methoxyethoxide를 사용하였다. LSCO gel 박막에 UV 노광시간을 증가시키에 따라 M(metal)-O-M 결합이 생성되면서 metal β -liketonate의 UV 흡수 피크 강도는 감소되었고 LSCO gel 박막에 UV 조사에 따른 용해도 차이가 생기면서 fine patterning을 얻을 수 있었다. 680°C 이상의 온도로 대기 중에서 열처리된 LSCO 박막은 perovskite 상을 나타내었고 740°C에서 가장 낮은 비저항값($4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$)을 얻을 수 있었다.

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, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO) thin films as an electrode material for ferroelectric memories have been prepared by spin coating method using photosensitive sol solution. La-2methoxyethoxide, Sr-ethoxide, Co-2methoxyethoxide were used as starting materials. As UV exposure time to the LSCO gel thin film increased, the UV absorption peak intensity of metal β -liketonate decreased due to reduced solubility by M(metal)-O-M bond formation. Solubility difference by UV irradiation on LSCO gel thin film allows to obtain a fine patterning of thin film. The LSCO thin films annealed over 680°C in air showed perovskite phase and the lowest resistivity($4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) of the thin films were obtained by annealing at 740°C.

Key words : Self-patterning Sol-gel method, LSCO thin film

1. 서 론

강유전체 메모리의 전극재료로는 Pt나 Au 같은 귀금속이 일반적으로 상용되고 있으나 산화물 전극물질을 사용할 경우 박막간의 기계적 접착이 금속 전극물질보다 좋기 때문에 산화물 전극물질에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO)/PZT/LSCO 구조로 제조된 강유전성 메모리소자의 경우 피로현상이 향상되었다고 보고되고 있다.^{1,2)}

SrRuO_3 , $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, LaNiO_3 , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 와 같은

perovskite 구조의 전도성 산화물 전극들은 강유전체 메모리소자에 이용할 경우 피로현상을 향상시키며 이러한 전도성 산화물들 중 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO)는 실온에서 낮은 비저항값을 가지고 있다고 보고되고 있다.³⁻⁶⁾ LSCO의 결정은 cubic perovskite 구조이며 La/Sr의 변화에 따라 LSCO의 격자상수가 0.382-0.384 nm로 변하고 다른 물리적인 특징도 변화한다고 알려져 있다.^{7,8)}

Perovskite형 LSCO 박막의 제조방법으로는 pulsed laser deposition, metallorganic decomposition, sol-gel법 등이 있다.^{9,10)}

현재 박막의 미세 patterning에 가장 많이 사용되는 방법은 박막을 형성하고 고분자인 photoresist를 박막 위에 코팅한 후 photomask를 통해 자외선을 조사하여 patterning하고 플라즈마를 이용하여 에칭하는 방식이다. 이러한 공

[†]Corresponding author : Hyun-Soo Shon

E-mail : creton74@hotmail.com

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

정은 복잡하고 박막의 오염 및 손상 측면에서 많은 문제점이 발생하고 있다.¹¹⁾ 따라서 박막에 오염이나 손상이 적은 self patterning기술의 확립은 그 중요성이 증가될 것이라고 생각된다.

β -diketone물질로 chelate된 metal alkoxide는 $\pi-\pi^*$ 결합에 의한 UV 흡수과장대를 나타내며 gel 박막표면에 흡수과장대의 UV를 조사할 경우 UV 조사된 부분은 M-O-M 결합을 형성하면서 solvent에 대한 용해도가 급격히 낮아지게 된다.^{12,13)} 본 연구에서는 이러한 특성을 이용하여 photosensitive sol solution을 합성하고 기판에 박막을 형성한 후 UV를 조사하여 self-pattern된 박막을 관찰하였으며 열처리온도변화에 따른 상전이특성과 미세구조 및 전기저항값의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료의 선정과 박막의 제조

Si 기판 위에 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ (LSCO) 박막을 제조하기 위하여 출발물질로 La-2methoxyethoxide($La_2(OCH_2CH_2OCH_3)_3$), Sr-ethoxide($Sr(OC_2H_5)_2$), Co-2methoxyethoxide($Co(OCH_2CH_2OCH_3)_2$)를 선택하였고 2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptane dione (TMHD), Ethylacetoacetate(EAcAc)와 Acetylaceton(AcAc)를 chelate 시키고 각 물질의 UV 흡광피크를 검토하여 가장 적합한 β -diketone물질을 선정하였다. 용매로는 2-methoxyethanol($CH_3OCH_2CH_2OH$)을 사용하였으며 La/Sr/Co=0.5/0.5/1의 mole fraction 비율로 혼합한 뒤 가수분해 반응을 촉진시키기 위한 촉매로 질산을 첨가하여 최종적으로 0.1 M의 농도를 갖는 photosensitive sol solution을 합성하였다.

합성된 photosensitive sol solution을 Si 기판 위에 2500 rpm으로 spin coating한 후 UV를 조사하였고 2-methoxyethanol(leaching solvent)안에서 약 10초간 leaching하여 self-pattern된 박막을 확인하였다.

Photosensitive sol solution을 이용하여 2500 rpm으로 spin coating한 후 360°C 5분간 baking시켰다. 이 과정을 7회 반복하여 약 2000 Å의 두께를 가지는 LSCO 박막을 제조한 뒤 결정화를 위하여 680-760°C 1시간동안 대기 중에서 열처리하였다. LSCO 박막의 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다.

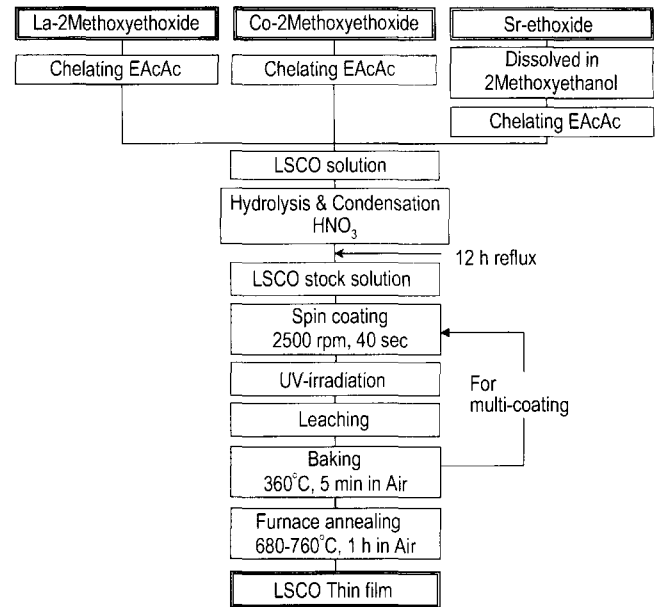


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of LSCO thin films.

2.2. LSCO 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 측정하였고 6 W의 254 nm 파장의 UV lamp(VL-6LC, VILBER LOURMAT)를 이용하여 노광하였고 pattern된 미세구조를 SEM(Jeol, JSM 5310LV)을 이용하여 관찰하였다.

Photosensitive sol solution으로 제조된 LSCO 박막은 4 point probe(Changnam Tech, CMT-SR1000)를 사용하여 비저항값을 측정하였고 열처리 온도에 따른 LSCO 박막의 상전이 특성과 이때의 박막 표면에 대한 미세구조를 관찰하기 위하여 XRD(Philips, PW 1710)와 SEM(Jeol, JSM 5310LV) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LSCO 원료의 광학특성 및 UV 효과

출발원료의 chelating agent를 결정하기 위해 여러 가지 β -diketone물질을 chelate시킨후 UV 흡광피크를 조사하였다. Table 1에 결과를 종합하여 나타내었다.

La-2methoxyethoxide($La(OCH_2CH_2OCH_3)_3$), Sr-ethoxide

Table 1. Summary of Max λ in UV Absorption Peaks of Metal Alkoxides with Various Chelating Agents

Chelating agents	Metal alkoxides		
	$La(OCH_2CH_2OCH_3)_3$	$Sr(OC_2H_5)_2$	$Co(OCH_2CH_2OCH_3)_2$
AcAc	—	271 nm	—
EAcAc	270 nm	271 nm	271 nm
TMHD	282 nm	274 nm	280 nm

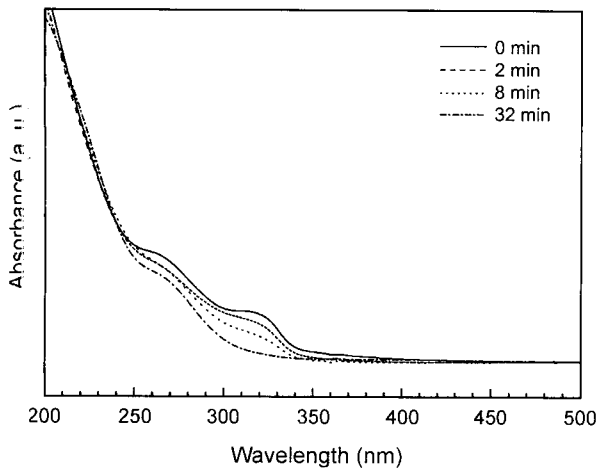


Fig. 2. UV/VIS spectra of photosensitive LSCO gel film according to UV irradiation time.

($\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$), Co-2methoxyethoxide($\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$)에 chelating agent로 EAcAc를 넣었을 때 UV 흡수대가 가장 비슷한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 EAcAc를 chelating agent로 선정하여 각각 출발원료를 chelating시켜 photosensitive sol solution을 합성하고 spin coating시킨 박막에 UV를 시간별로 조사하여 흡광 피크의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

의 270 nm와 320 nm 파장 대에서 나타났던 흡수대가 UV 노광시간이 길어지면서 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. UV 광이 조사된 부분은 M-O-M 결합형성에 의해 용해도가 감소하여 leaching solvent에 씻겨 나가지 않음을 확인할 수 있다.

3.2. Self-pattern된 LSCO 박막

Micro-patterning을 위한 마스크는 Cr이 coating된 quartz mask를 이용하여 patterning을 하였다. Fig. 3는 이러한 특

Table 2. Summary of Composition Values of EPMA

Elements	Cation ratio	Cation ratio
	(before leaching)	(after leaching)
compositions(rel. to O_3)		
La	0.52	0.50
Sr	0.57	0.54
Co	1.04	0.99

성을 이용하여 Si 기판 위에 포토마스크의 형상대로 미세 pattern된 LSCO 박막의 모습을 나타내고 있다.

가장 미세한 패턴은 직경이 약 $7\mu\text{m}$ 이며 더욱 정밀한 장비가 갖춰진다면 nm 단위의 패턴까지도 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. LSCO 박막의 조성 분석

Table 2에서 LSCO 박막의 leaching 전후의 조성변화를 알아보기 위해 EPMA분석 결과를 표기하였다. La/Sr/Co=0.5/0.5/1.0의 mole fraction의 비율로 제조된 photosensitive sol solution을 이용하여 박막 코팅 후 UV 조사하고 400°C 에서 열처리한 LSCO 박막과 UV조사 후 patterning을 위해 leaching한 후 400°C 에서 열처리한 LSCO 박막의 La, Sr 및 Co의 조성비를 측정하였다. 이때 EPMA의 측정 오차범위는 ± 0.1 몰분율이었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 LSCO 박막의 노광 후 leaching 전의 La/Sr/Co의 몰분율은 0.52/0.57/1.04이었고 leaching 후의 조성비는 0.50/0.54/0.99의 비율로 거의 비슷한 값을 나타내고 있어 patterning을 위한 노광 및 leaching 공정이 self patterning된 LSCO 박막의 조성에 영향을 미치지 않고 최종적으로 원하고자 하는 화학 조성비를 갖는 LSCO 박막의 patterning을 형성할 수 있음을 알 수 있었다.

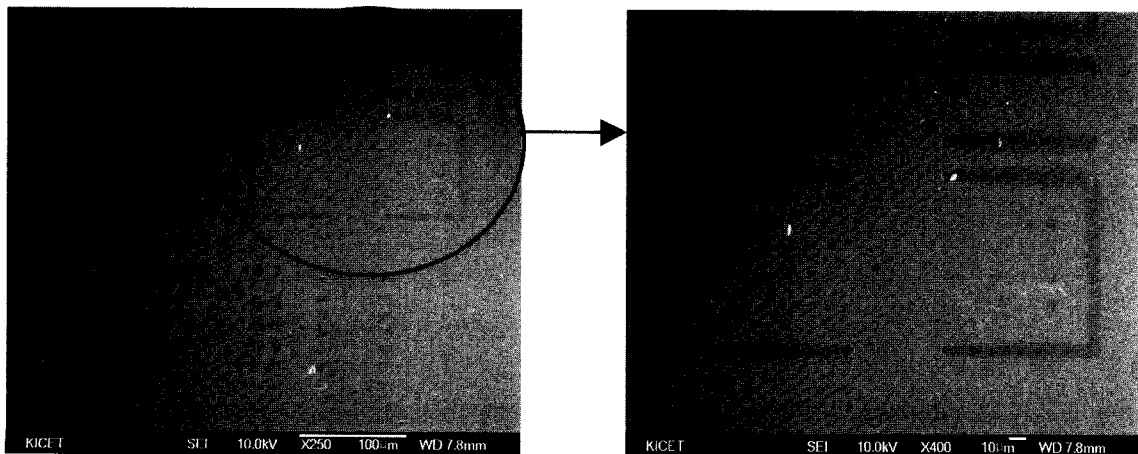


Fig. 3. SEM micrograph of self-patterned LSCO thin film on Si substrate.

3.4. 열처리 온도 결정을 위한 TG-DTA 측정

LSCO 박막의 유기물 탈리를 위한 중간열처리 온도와 상전이 온도를 간접적으로 결정하기 위하여 LSCO stock solution을 120°C 오븐에서 24시간 동안 강제 젤화 시켜서 LSCO 젤 분말을 합성한 후 승온속도 10°C/min, DTA range ±100 μV, TG range 20 mg으로 대기 중에서 800°C 까지 TG-DTA(Rigaku, Model No. 881H)를 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. 300°C 부근의 DTA 피크는 유기물의

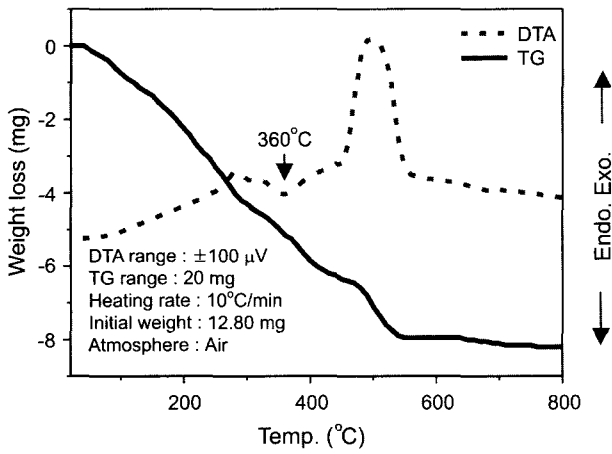


Fig. 4. TG-DTA curves of LSCO gel powder.

연소에 의한 발열피크로 생각되며, 500°C 부근의 피크는 강하게 결합되어 있던 EAcAc의 연소에 의한 발열피크로 생각된다. DTA 곡선의 관찰로 유기물의 연소가 완료되는 온도를 설정하여 중간 열처리 온도를 360°C로 결정하였으며 perovskite 구조를 갖는 박막으로 결정화하기 위한 최종 열처리 온도는 680–760°C로 결정하였다.

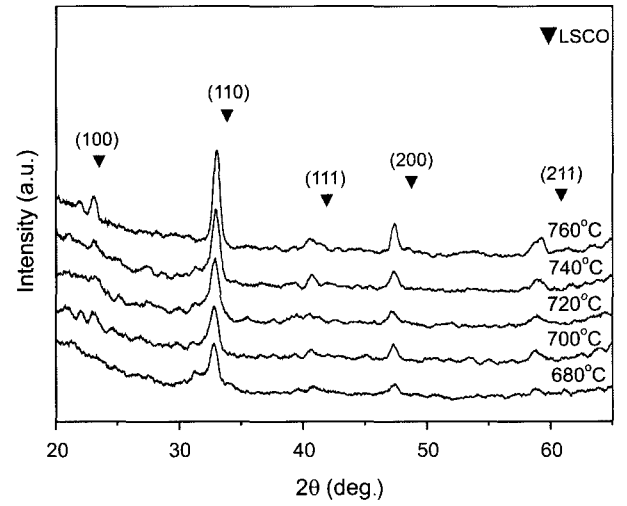


Fig. 5. XRD patterns of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin films with various furnace annealing temperatures for 1 h.

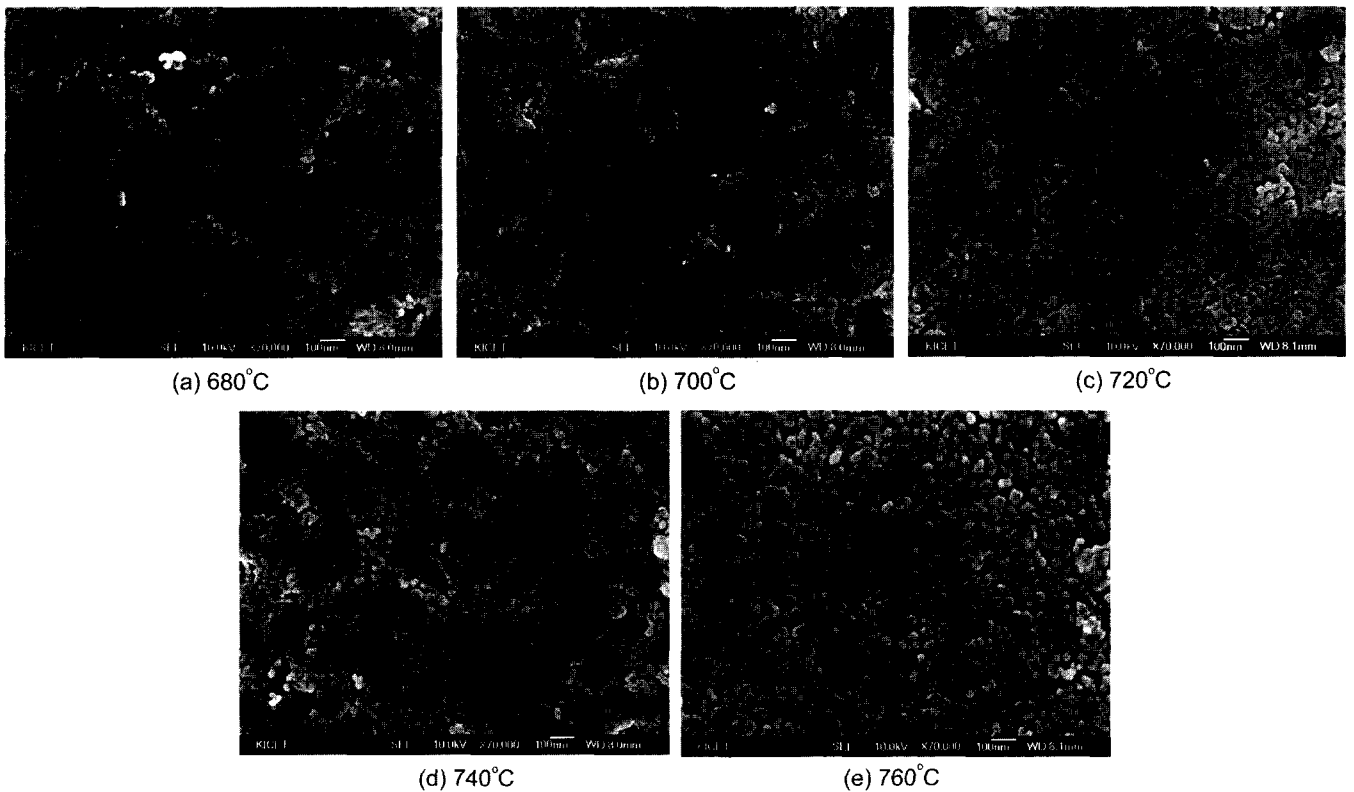


Fig. 6. SEM micrographs of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin films with various furnace annealing temperatures for 1 h.

3.5. 박막의 결정화

로열처리 온도에 따른 박막의 결정화 과정을 알아보기 위하여 LSCO 박막을 680–760°C로 최종 열처리하여 XRD를 측정하였고 Fig. 5에 LSCO 박막의 XRD pattern을 나타내었다. LSCO 박막은 680°C에서 (110), (200)과 같은 주피크가 관찰되고 열처리 온도가 높아짐에 따라 LSCO의 결정피크의 강도가 커지며 (100), (111), (211) 피크들도 관찰되었다.

각 온도에서 결정화된 LSCO 박막의 표면 morphology를 알기 위해 SEM 관찰을 하였다. Fig. 6는 LSCO 박막의 결정화 온도에 따른 표면의 morphology를 나타내고 있다. 680°C에서 결정화된 박막의 grain들은 미세하고 비교적 균일하게 생성되었으며 결정화 온도가 증가함에 따라 박막의 grain들은 점차 성장하여 760°C에서 가장 큰 grain 크기를 가지게 되었다.

3.6. LSCO 박막의 전기저항값 측정

680, 700, 720, 740 및 760°C로 최종 열처리를 통하여 얻은 LSCO 박막의 비저항값을 측정하였다. LSCO 박막의 비저항값은 각각 4회 측정 후 그 평균값을 정리하여 Fig. 7에 나타내었다. LSCO 박막의 비저항값은 Fig. 7와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하였으며 740°C에서 비저항값은 최소값을 나타내었고 그 이상의 온도에서는 다시 증가하였다. 이런 비저항값의 특성은 열처리 온도가 증가함에 따라 LSCO 박막과 기판과의 열팽창률의 차이에 의해 박막내부에 응력이 발생하고 crack을 생성시켜 다공성인 박막이 되기 때문이라는 연구결과와 거의 일치하고 있다.¹⁴⁾ 740°C 이상의 온도에서 열처리된 경우 LSCO 박막의 박막 내부에 생성된 crack에 의해 비저항값이 증가하였다고 생각된다. 따라서 740°C에서 제조된

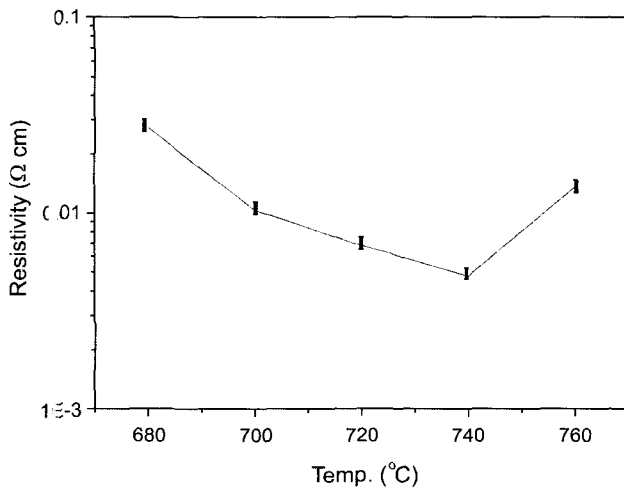


Fig. 7. Resistivities of LSCO thin films as a function of furnace annealing temperatures.

LSCO 박막은 강유전체 메모리소자의 전극으로 사용이 가능할 것으로 생각된다.

4. 결 론

Photosensitive sol solution을 이용하여 sol-gel법으로 LSCO 박막을 제조하고 UV를 조사하여 self-patterning을 하였으며 Si 기판 위에 LSCO 박막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Photosensitive solution을 이용하여 수 μm 크기의 LSCO 박막 미세 pattern들을 얻을 수 있었다.
2. Self-patterning을 위한 UV 노광 및 leaching 공정이 LSCO 박막의 조성의 변화에 아무 영향을 미치지 않았다.
3. 680°C에서 결정화된 LSCO 박막은 미세한 크기의 grain들이 생성되기 시작하며 높은 비저항값을 가지나 로열처리 온도가 높아짐에 따라 비저항값이 점차 감소하여 740°C에서 가장 낮은 $4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 비저항값을 가지는 LSCO 박막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 학술연구조성비(2000-1-30100-014-3)에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. B. J. Kim, J. Lee, and J. B. Yoo, "Sol-gel Derived $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ Thin Films on Silicon Glass," *Thin Solid Films*, **341** 13-7 (1999).
2. W. L. Warren, D. Dimos, and R. M. Waser, "Der Gradation Mechanism in Ferroelectric and High-permittivity Perovskites," *MRS Bull.*, **7** 40-5 (1996).
3. R. Ramesh, H. Gilchrist, T. Sands, V. G. Keramidas, R. Haakenaasen, and D. K. Fork, "Ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O Heterostructure on Silicon via Template Growth," *Appl. Phys. Lett.*, **63** 3592-94 (1993).
4. R. Ramesh, B. Dutta, T. S. Ravi, J. Lee, T. Sand, and V. G. Keramidas, "Scaling of Ferroelectric Properties in La-Sr-Co-O/Pb-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O Capacitor," *Appl. Phys. Lett.*, **64** 1588-90 (1994).
5. H. Masumoto, S. Hiboux, and P. Muralt, "Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Electrodes for Ferroelectric Thin Films by Magnetron Sputtering," *Ferroelectrics*, **225** 335-41 (1999).
6. S. Javoric, G. Drazic, and M. Kosec, "A Study of the Crystallization of CSD-prepared $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Thin Films Using Analytical Electron Microscopy," *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1543-46 (2001).
7. H. D. Bhatt, R. Vedula, S. B. Desu, and G. C. Fralick, " $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ for Thin Film Thermocouple Application," *Thin Solid Films*, **350** 249-57 (1990).
8. X. Chen, N. Wu, A. Ignatiev, Z. Zhang, and W.-K. Chu,

- “Structure and Conducting Properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ Films on YSZ,” *Thin Solid Films*, **350** 130-37 (1999).
9. H. Tabata, H. Tanaka, and T. Kawai, “Formation of Bi-based Layered Perovskite Oxide Films by Laser Ablation Technique,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** 5146-49 (1995).
 10. C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-gel Science,” *Wiley, New York* (1990).
 11. 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).
 12. 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).
 13. S. P. Song, K. H. Yang, T. H. Park, T. Y. Lim, and B. H. Kim, “Preparation of Ferroelectric SBT Thin Films by Photosensitive Solution,” Proceedings of 18th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, **18** 150-54 (2001).
 14. G. S. Wang, Z. Q. Lai, J. Yu, S. L. Guo, J. H. Chu, G. Li, and Q. H. Lu, “Preparation and Properties of Lanthanum Strontium Cobalt Films on Si(100) by Metallorganic Chemical Liquid Deposition,” *J. of Crys. Growth*, **233** 512-16 (2001).