

Self-Patterning을 이용한 강유전체 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ 와 산화물 전극 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 의 박막 제조에 관한 연구

임종천, 조태진, 강동균, 임태영, 김병호
고려대학교, 요업기술원

A Study on Fabrication of $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ and $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ Thin Films by Self-Patterning Technique

(Jong-Chun Lim, Tae-Jin Cho, Dong-Kyun Kang, Tae-Young Lim, Byong-Ho Kim)
Korea Uni., KICET

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 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ (SBT) and $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ (LSCO) thin films have been prepared by spin coating method using photosensitive sol solution. $Sr(OC_2H_5)_2$, $Bi(TMHD)_3$ and $Ta(OC_2H_5)_5$ were used as starting materials for SBT solution and $La(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $Sr(OC_2H_5)_2$, $Co(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ were used for LSCO solution. Solubility difference by UV irradiation on LSCO thin film allows to obtain a fine patterning due to M-O-M bond formation. The lowest resistivity ($4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$) of LSCO thin films was obtained by annealing at 740°C .

key words : Sol-gel process, SBT, LSCO, Self-Patterning

1. 서론

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 장점을 갖고 있다.¹⁾ 최근 FRAM 중에서 가장 많이 연구되고 있는 물질이 PZT, BLT, SBT 등이 있다. 특히 SBT와 같은 층상 페로스카이트 물질은 피로특성이 우수하고 작동전압이 낮으며 박막 두께가 얇기 때문에 고집적화에 적합하다.²⁾

강유전체 메모리의 전극재료는 Pt나 Au 같은 귀금속이 일반적으로 사용되고 있으나 산화물 전극 물질을 사용할 경우 박막간의 기계적 접착이 금속 전극물질보다 좋기 때문에 산화물 전극물질에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. $SrRuO_3$, $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$, $LaNiO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 와 같은

Perovskite 구조의 전도성 산화물 전극들은 강유전체 메모리소자에 이용할 경우 피로현상을 향상시키며 이러한 전도성 산화물들 중 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ (LSCO)는 실온에서 낮은 비저항값을 가지고 있다고 보고되고 있다.^{3,4)} LSCO의 결정은 cubic perovskite 구조이며 La/Sr의 변화에 따라 LSCO의 격자상수가 $0.382 \sim 0.384 \text{nm}$ 로 변하고 다른 물리적인 특징도 변화한다고 알려져 있다.^{5,6)}

β -diketone 물질로 chelate된 metal alkoxide는 π - π^* 결합에 의한 UV 흡수 파장대를 나타내며 gel 막표면에 흡수 파장대의 UV를 조사할 경우 UV 조사한 부분은 M-O-M 결합을 형성하면서 solvent에 대한 용해도가 급격히 낮아지게 된다.⁷⁾

본 연구에서는 이러한 특성을 이용하여 Photo sensitive sol solution을 합성하고 기판에 박막을 형성한 후 UV를 조사하여 Self-Pattern된 박막을 관찰하였으며 열처리온도변화에 따른 상전이 특성 미세구조 및 비저항값의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. Sol-gel solution 합성과 박막의 제조

강유전체 물질 SBT와 산화물 전극 LSCO 용액은 Photosensitive Sol-gel 용액으로 합성하였다. Photosensitive 강유전체 물질 SBT 용액을 위해 $Sr(OC_2H_5)_2$, $Bi(TMHD)_3$ 그리고 $Ta(OC_2H_5)_5$ 가 출발물질로 사용되었다. $Sr(OC_2H_5)_2$ 와 $Ta(OC_2H_5)_5$ 를 β -diketone 물질인 Ethylacetoacetate(EAcAc)로 chelate 시키고 $Bi(TMHD)_3$ 를 첨가하여 Photosensitive SBT stock solution을 합성하였다. 용매로는 2-methoxyethanol($CH_3OCH_2CH_2OH$)를 사용하였으며 가수분해 반응을 촉진시키기 위한 촉매로 질산(HNO_3)을 소량 첨가하였다. 또한 박막의 코팅성을 높이기 위해 DCCA(Drying Control Chemical Additive)의 일종인 Butandiol [$CH_3(OH)CH_2CH_2OH$]을 첨가하였다. 기판은 Pt가 2000 Å, TiO_2 가 400 Å의 두께로 증착되어 있는 Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si 기판을 사용하였다. SBT 용액을 스핀 코팅법을 이용하여 2500 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅하고 UV를 조사한 후 유기물의 탈리를 위해 400°C에서 5분간 baking을 하였다. 이러한 과정을 여러 번 반복하여 2000 Å 이상의 두께를 갖는 SBT 박막을 제조하였고 박막의 결정화를 위해서 660~780°C까지 40°C간격으로 1시간 동안 O_2 분위기에서 열처리를 하였다. Photosensitive 산화물 전극 LSCO 용액을 위해 $La(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $Sr(OC_2H_5)_2$, $Co(OCH_2OCH_3)_2$ 가 사용되었다. 각 출발물질을 역시 EAcAc로 chelate시킨 후 혼합하여 Photosensitive LSCO 용액을 합성한 후

SBT/Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si 기판 위에 2500rpm으로 스핀 코팅한 후 400°C에서 5분간 baking시켰다. 이 과정을 반복하여 2000 Å 두께의 LSCO 박막을 제조한 뒤 결정화를 위하여 680~760°C에서 1시간동안 대기 중에서 열처리를 하였다. 전체적인 제조과정을 Fig.1에 나타내었다.

2.2. SBT 와 LSCO 박막의 특성분석

Photosensitive 용액의 조성을 알아보기 위해 EPMA(JXA-8900R, JEOL)를 이용하여 leaching 전후의 조성 변화를 살펴보았다. 제조된 SBT 박막의 상전이 특성을 관찰하기 위하여 XRD(MAC Science. Co. Ltd, M03XHF²²)를 이용하여 40KV, 30mA, CuK α 로 0.02°씩 증가시키고 각 스텝에서 5초간 유지시켜가며 XRD 분석을 하였고 LSCO 박막의 경우 40KV, 40mA, CuK α continuous로 유지시켜 XRD 분석을 하였다. 박막의 표면에 대한 미세구조는 SEM(JEOL,JSM-5310L)을 이용하여 관찰하였다. Photosensitive LSCO 박막은 4-Point Probe(Changnam Tech, CMT-SR1000)를 사용하여 비저항값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SBT와 LSCO 박막의 EPMA, XRD 분석

Table 1은 Photosensitive SBT와 LSCO 박막의 leaching 전후의 조성변화를 알아보기 위해 EPMA 분석 결과를 표기하였다. Sr/Bi/Ta=0.9/2.1/2 와 La/Sr/Co=0.5/0.5/1 몰분율 비율로 제조된 photosensitive stock solution을 이용하여 박막 코팅 후 UV 조사하고 400°C에서 열처리한 박막과 UV 조사 후 Patterning을 위해 leaching한 후 400°C에서 열처리한 박막의 조성비를 각각 3회 측정한 후 평균 조성비를 계산하였다.

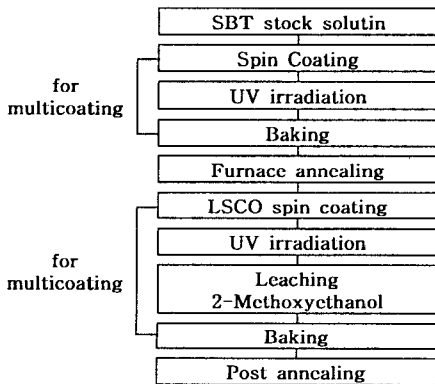


Fig. 1. Schematic diagram for total procedure

Table.1. EPMA result of SBT, LSCO thin films baked at 400°C

Element	Cation ratio (before leaching)	Cation ratio (after leaching)
SBT element	Compositions (rel. to O ₃)	
Sr	0.9095	0.9220
Bi	2.0319	2.0577
Ta	1.9825	1.9816
LSCO element	Compositions (rel. to O ₃)	
La	0.5181	0.5011
Sr	0.5724	0.5427
Co	1.0372	0.9930

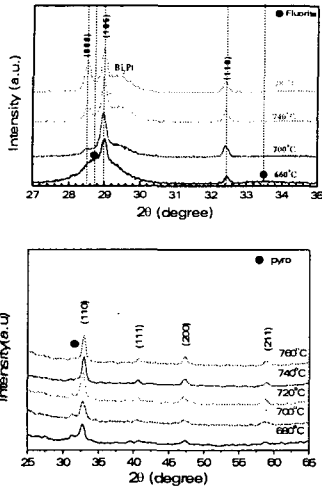


Fig. 2. XRD patterns of SBT, LSCO thin films with various furnace annealing temperature for 1hr(UV)

이때 EPMA의 측정 오차범위는 ± 0.1 몰분율이다. Table 1에서 보는 바와 같이 SBT 박막의 노광후 leaching 전의 Sr/Bi/Ta의 몰분율은 0.92/2.05/1.98 이고 leaching 후의 조성비는 0.91/2.03/1.98 이었다. 그리고 LSCO 박막의 노광후 leaching 전의 La/Sr/Co의 몰분율은 0.52/0.57/1.04이고 leaching 후의 La/Sr/Co의 몰분율은 0.50/0.54/0.99의 비율로 거의 비슷한 값을 나타내고 있어 Patterning을 위한 노광 및 leaching 공정이 self patterning 된 박막의 조성에 영향을 미치지 않고 최종적으로 원하고자 하는 화학 조성비를 갖는 SBT와 LSCO 박막을 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 UV를 조사한 SBT와 LSCO Photosensitive solution 박막의 열처리 온도별 XRD pattern을 나타낸 것이다. SBT의 경우 660°C 상에서 열처리한 시편의 경우 Pyrochlore 상과 perovskite 상이 함께 존재하며 700°C 이상에서 열처리한 시편부터 완전히 Perovskite 상으로 바뀌어 결정화가 잘 이루어진 것을 알 수 있었다. 또한 Photosensitive LSCO 박막의 결정화 과정을 알아보기 위해 680~760°C 까지 20°C씩 증가하여 최종 열처리한 다음 XRD를 측정한 결과 680°C에서 (110), (200)과 같은 주피크가 관찰되고 열처리 온도가 높아짐에 따라 LSCO의 결정피크의 강도가 커짐을 알 수 있었다.

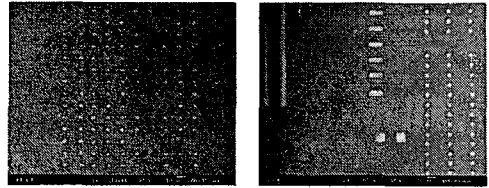


Fig. 3. SEM micrographs of Self-Patterned LSCO thin films on Si substrate

3.2. Self-Pattern 된 LSCO 박막

Micro-Patterning을 위해 Cr이 coating 된 quartz mask를 이용하여 Patterning을 하였다. Fig. 3는 이러한 특성을 이용하여 Si 기판위에 포토마스크의 형상대로 미세 Patten된 LSCO 박막의 모습을 나타내고 있다. 가장 미세한 패턴은 약 $5\mu\text{m}$ 이며 더욱 정밀한 장비가 갖춰진다면 더 미세한 패턴까지도 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. LSCO박막의 결정화 및 비저항값 측정

각 온도에서 결정화된 LSCO 박막의 표면 morphology를 알기 위해 SEM을 관찰하였다. Fig. 4는 LSCO 박막의 결정화 온도에 따른 표면의 morphology를 나타내고 있다. 결정화 온도가 증가함에 따라 박막의 grain들은 점차 성장하여 760°C에서 가장 큰 grain 크기를 가지게 되었다.

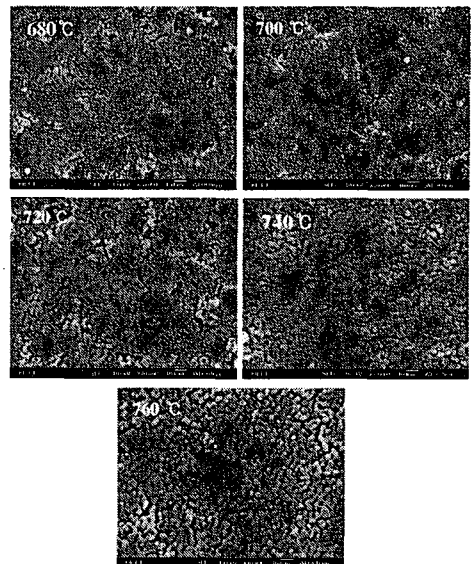


Fig. 4. SEM micrographs of LSCO thin films with various furnace annealing temperatures for 1 hr

감사의 글

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

REFERENCES

- [1] M. Suzuki, "Review on Future Ferroelectric Nonvolatile Memory : FeRAM-From the Point of View of Epitaxial Oxide Thin Films-," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** 1099-111 (1995)
- [2] 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)
- [3] 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)
- [4] 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)
- [5] 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)
- [6] 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)
- [7] 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)
- [8] G. S. Wang, Z. Q. Lai, J. Yu, S. L. Guo, J. H. Chu, G. L. 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)

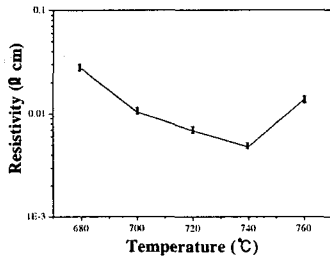


Fig. 5. Resistivities of LSCO thin films as a function of furnace annealing temperatures.

LSCO 박막의 비저항값은 각각 4회 측정된 후 Fig. 5에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항값은 감소하였고 740°C에서 최소값을 나타내었으며 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.⁸⁾ 740°C 이상의 온도에서 열처리된 경우 LSCO 박막의 porous한 표면과 박막 내부에 생성된 crack에 의해 비저항값이 증가하였다고 생각된다. 따라서 740°C에서 제조된 LSCO 박막은 강유전체 메모리소자의 전극으로 사용이 가능할 것으로 생각된다.

4. 결론

Photosensitive solution을 이용하여 Sol-gel 법으로 강유전체 SBT와 산화물 전극 LSCO 박막을 제조하고 Self-Patterning을 하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Self-Patterning을 위한 UV 노광 및 leaching 공정이 SBT 및 LSCO 박막의 조성 변화에 거의 영향을 미치지 않았다.
2. Photosensitive solution을 이용하여 수 μm 크기의 LSCO 박막 미세 Pattern을 얻을 수 있었다.
3. 열처리 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.