

## UV 노광과 RTA 공정의 도입이 Sol-Gel 법으로 제조한 강유전성 $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_9$ 박막의 결정성 및 유전/전기적 특성에 미치는 영향

### Effects of the Introduction of UV Irradiation and Rapid Thermal Annealing Process to Sol-Gel Method Derived Ferroelectric $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_9$ Thin Films on Crystallization and Dielectric/Electrical Properties

김영준<sup>1,a</sup>, 강동균<sup>1</sup>, 김병호<sup>1</sup>  
(Young-Jun Kim<sup>1,a</sup>, Dong-Kyun Kang<sup>1</sup>, and Byong-Ho Kim<sup>1</sup>)

#### Abstract

The ferroelectric SBT thin films as a material of capacitors for non-volatile FRAMs have some problems that its remanent polarization value is relatively low and the crystallization temperature is quite high above 800°C. Therefore, in this paper, SBTN solution with  $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_9$  composition was synthesized by sol-gel method.  $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Bi}(\text{TMHD})_3$ ,  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  and  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  were used as precursors, which were dissolved in 2-methoxyethanol. SBTN thin films with 200 nm thickness were deposited on Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by spin-coating. UV-irradiation in a power of 200 W for 10 min and rapid thermal annealing in a 5-Torr-oxygen ambient at 760°C for 60 sec were used to promote crystallization. The films were well crystallized and fine-grained after annealing at 650°C in oxygen ambient. The electrical characteristics of  $2Pr=11.94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_s+/Pr+=0.54$  at the applied voltage of 5 V were obtained for a 200-nm-thick SBTN films. This results show that  $2Pr$  values of the UV irradiated and rapid thermal annealed SBTN thin films at the applied voltage of 5 V were about 57% higher than those of no additional processed SBTN thin films.

**Key Words** : SBTN thin film, Sol-gel method, UV irradiation, Rapid thermal annealing

#### 1. 서 론

Layered-perovskite 족에 속하는 strontium bismuth tantalate (SBT) 박막은 본질적으로 분극반전에 의한 피로열화가 없으며, 피로특성이 우수하고, 작동 전압이 낮으며, 박막 두께가 얇기 때문에

고집적화된 비휘발성 메모리를 실현할 수 있는 가능성을 가지고 있다고 보고되고 있다[1,2]. 또한 layered-perovskite 구조에서 B Site에 다른 원소를 치환함으로써 필요한 강유전체 특성을 얻기 위한 재료설계를 유연하게 할 수 있어 성막기술을 이용하여 박막화하는 연구가 진행되고 있다.[3-5] 그러나 지금까지 보고된 연구 결과로는 SBT 박막의 결정화온도가 800°C 정도의 높은 온도를 요구되는 것으로 알려져 있으며 그 결과 많은 공극과 큰 입자로 된 박막이 형성되기 쉽다는 단점이 있다[6-8].

고집적 강유전체 메모리를 실현하기 위해서는

1 : 고려대학교 재료공학과

(서울시 성북구 안암동 5가 1,

Fax : (02) 921-9237

a : Corresponding Author : hikjun@kornet.net)

2003 7월 7일 접수, 2003년 8월 11일 1차 심사완료,

2003년 8월 26일 최종 심사완료

패턴의 미세화, 배선층의 다층화와 함께 메모리 cell을 현재 실용화되어 있는 planar 형으로부터 stack 형으로 변형시키는 것이 필요하다[9]. 그러나 SBT 박막의 결정화과정에서 stack용 내열성 poly-Si plug/barrier metal이 고온산소에 의해 쉽게 산화되고, 고온으로 인해 생성된 많은 공극과 큰 입자 구조를 가지는 박막은 강유전체를 이용한 capacitor의 정확한 신호를 인식하기가 어렵기 때문에 저온 성막화 공정이 필요하다. 또한 SBT는 PZT에 비해 상당히 낮은 잔류분극 값을 가지기 때문에 좀더 높은 잔류분극 값을 갖는 박막을 제조할 필요가 있다. SBT와 strontium bismuth niobate(SBN)은 격자구조나 격자상수가 거의 동일하고, 큐리온도가 각각 325°C, 440°C로 layered-perovskite 류의  $T_c$ - $P_s$  선형의존성[10]을 고려해 볼 때 SBT-SBN 고용체 즉 SBTN 형성은 큐리온도 증가와 강유전성의 향상이 기대된다.

Sol-gel 법[11]에서 용액을 안정화 시키기 위해 사용하는 chelating agent와 chelate된 metal alkoxide는  $\pi$ - $\pi^*$  결합에 의한 UV 흡수과장대를 나타낸다. 또한 spin coating 후 SBT 박막 표면에 흡수 과장대의 UV를 조사할 경우 UV 노광된 부분은 M-O-M (metal-oxygen-metal) 결합을 형성하면서 2-methoxyethanol과 같은 solvent에 대한 용해도가 급격히 낮아지게 된다.[12] 현재 이런 UV 노광효과를 이용하여 self-patterning에 대한 연구가 이뤄지고 있으며[13] UV 광반응에 대한 연구가 진행되고 있다[14,15].

급속열처리(rapid thermal annealing; RTA)는 승온속도를 수백 °C/min 이상으로 하여 매우 짧은 시간 동안 박막을 열처리하는 방법으로 SBTN 박막의 제조시 플로우라이트상(fluorite phase)이 형성되는 온도 영역을 빠르게 통과함으로써 플로우라이트상의 형성을 억제하고 layered-perovskite 상의 seed layer를 형성하여 최종 열처리시 상전이를 촉진시켜 박막의 계면 특성과 표면의 미세구조를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 최종 열처리시 비스무스의 휘발을 억제하게 되어 조성의 조절이 용이 하게 된다[16-18].

본 연구에서는 layered-perovskite 상의 B site 원소인 Ta를 Nb로 10% 치환하고 SBTN 박막의 결정화 온도를 낮추기 위해 UV 노광, RTA 방법 등의 추가 공정을 통해 박막을 형성한 후 SBTN 박막의 결정성, 미세구조 및 유전/전기적 성질을 비교, 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 SBTN 용액의 합성 및 박막의 제조

코팅용 SBTN 용액의 제조는 sol-gel 법을 이용하였다. SBT의 조성은 Sr/Bi/Ta=0.9/2.1/2.0으로 고정하였고[19] 유전적 성질을 향상시키기 위하여 Nb를 Ta에 대해 10% 치환하였다[20]. 최종 조성은 Sr/Bi/Ta/Nb=0.9/2.1/1.8/0.2이다. 출발물질로는 strontium ethoxide[Sr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) bismuth[Bi(TMHD)<sub>3</sub>], tantalum ethoxide[Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]와 niobium ethoxide[Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]를 사용하였다. 용매로는 2-methoxyethanol(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)을 사용하였다. 수분에 민감한 alkoxide를 안정화시키고 동시에 UV 흡광 효과를 얻기 위해 chelating agent로는  $\beta$ -diketone 물질인 ethylacetoacetate (EAcAc)를 사용하였고 가수분해시 반응을 촉진시키기 위하여 촉매로 질산(HNO<sub>3</sub>)을 첨가하였다. 또한 박막의 코팅성을 향상시키기 위해 DCCA(drying control chemical additive)의 일종인 butandiol [CH<sub>3</sub>(OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]을 첨가하여 stock solution을 합성하였다. 제조된 SBTN sol 용액은 코팅에 적합한 성질을 지녔으며 최종 농도는 0.2 M로 고정하였다. 기판으로는 Pt가 200 nm, TiO<sub>2</sub>가 40 nm의 두께로 증착되어 있는 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 사용하였다. 스핀코팅조건은 3500 rpm의 회전속도로 30초간이었으며, 기판위의 SBTN sol 코팅면에 M-O-M 결합을 만들기 위해 UV 노광은 UV lamp(Oriel Instrument, 6285)를 사용하여 200 W에서 10분간 노광하였다. 그 후 유기물의 탈리를 위해 400°C에서 5분간 열처리하였다. 치밀화와 상전이를 촉진시켜 박막의 유전적 특성을 향상시키기 위해 RTA는 760°C, 5 Torr 압력하에서 60초간 산소분위기에서 처리하였다. 이러한 공정을 2회 반복하여 약 200 nm 정도의 두께를 갖는 SBTN 박막을 제조하였다. 박막의 완전한 결정화를 위해서 650°C의 산소분위기에서 1시간 동안 로열처리하였다. 이후 스퍼터링법으로 Pt 상부전극을 증착후 전기적 성질을 회복하기 위해 650°C의 산소 분위기에서 30분간 후열처리하였다.

시편은 UV 노광공정과 RTA 공정이 박막의 결정화와 전기 및 유전적 특성에 어떠한 영향을 주는가를 알아보기 위해 UV 노광 및 RTA 공정을 사용하지 않은 시편, UV 노광을 사용한 시편, RTA 공정을 사용한 시편 그리고 UV 노광 및 RTA 공정을 함께 사용한 시편을 각각 제조 하였다. 위의 제조공정에 대한 개략도를 그림 1에 나타내었다.

### 2.1 SBTN 박막의 특성분석

SBTN 박막에 UV 노광 및 RTA의 공정을 추가 시켰을 때의 SBTN 박막의 조성변화를 확

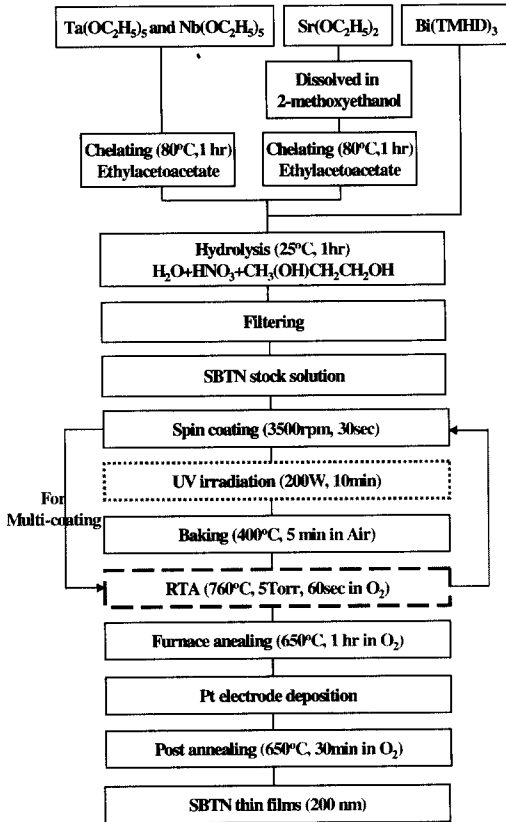


그림 1. SBTN 박막을 제조하기 위한 실험 절차.  
Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of SBTN thin films.

인하기 위해 EPMA(JXA-8990R, JEOL)을 분석을 하였다. 뉴스 박막의 상전이 거동을 알아보기 위하여 Philips의 PW 1710 XRD 기기를 이용하여 40 KV, 30 mA,  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418$ )로  $2\theta$ 는  $0.02^\circ$  씩 증가시키고 각 step에서 5초간 유지시켜가며 step mode로  $27\sim 35^\circ$  범위에서 XRD 분석을 하였다. SBTN 박막의 미세구조를 관찰하기 위해서 Hitachi의 S-4300 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)으로 분석하였다. 또 Park Science 사의 M5 AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 SBTN 박막의 평균거칠기 및 표면의 굴곡상태를 관찰하였다.

박막의 이력특성을 분석하기 위하여 RT-66A (Radiant Technologies, Inc) standardized ferroelectric test system를 사용하여 각각의 박막을  $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$  그리고  $\pm 5$  인가전압 하에서 이력곡선을 측정하였다. Keithley 사의 617 high voltage source measurement unit을 이용하여 0~8 V의 인가전압 범위에서 DC 전압으로 0.1 V 간격으로 누설전류 밀도를 측정하였으며 SBTN 박막의 피로특성을 측정하기 위해 RT-66A (Radiant Technologies, Inc) standardized ferroelectric test system를 사용하여 25 kHz, 3 V에서 양극 펄스를 1012 회까지 인가해서 측정하였다. SBTN 박막을 상부전극에서 하부전극까지 depth profile을 사용하여 각원소의 분포를 PHI 사의 670 AES(Auger electron spectroscopy) 분석을 통하여 알아보았다. 특히 상부전극인 Pt의 박막내의 침투와 Bi의 분포에 대해 고찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 SBTN 박막의 조성분석

표 1에 SBTN 박막에 각각의 공정을 도입 했을 때 조성의 변화를 확인하기 위해 EPMA 분석 결과를 나타냈다. SBTN 박막의 Sr, Bi, Ta 및 Nb의 조성비를 3회 측정한 후 평균 조성비를 계산하였다. 이때 EPMA의 측정 오차 범위는  $\pm 0.1$  물분율이었다. UV 노광과 RTA 공정을 도입하지 않은 시편의 물분율은 Sr/Bi/Ta/Nb=0.94/2.09/1.77 /0.21, UV 노광공정을 도입한 시편의 물분율은 Sr/Bi/Ta/Nb=0.93/2.08/1.78/0.21, RTA 공정을 도입한 시편의 물분율은 Sr/Bi/Ta/Nb=0.96/2.09/1.79 /0.20 그리고 UV 노광과 RTA 공정을 함께 도입한 시편의 물분율은 Sr/Bi/Ta/Nb=0.95/2.09/1.80 /0.21의 비율로 기준 조성비인 Sr/Bi/Ta/Nb=0.9 /2.1/1.8/0.2와 비교 거의 같은 값을 나타내고 있어 UV 노광과 RTA 공정의 도입에 의한 SBTN 박막의 조성변화는 없는 것으로 확인되었다.

### 3.2 SBTN 박막의 상전이 거동 및 미세구조

그림 2에 공정을 달리하여 제조한 SBTN 박막의 XRD 분석결과를 나타내었다. 플로우라이트상은 발견되지 않았으며 Nb를 Ta에 대해 10% 치환하고 UV 노광과 RTA 공정이 도입됨에 따라 주피크인 (105) 와 (110) 피크 강도가 커져 SBTN 상이 잘 형성되고 있음을 알 수 있다. SBTN 박막의

경우 a, b축으로 성장한 것이 c축으로 성장한 것보다 우수한 강유전특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[21]. SBT 박막의 XRD 패턴에 나타나는 (008) 피크가[22] 보이지 않아 c축 배향성이 없는 것으로 생각되어 Nb를 Ta에 대해 10% 치환하고 UV 노광과 RTA 공정의 도입에 의해 더 우수한 강유전성을 나타낼 것이라고 예상된다.

표 1. 서로 다른 공정에 따른 SBTN 박막의 조성비.

Table 1. EPMA results of  $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_{1.8}Nb_{0.2}O_9$  thin films with various processes.

	Number analysis	Composition (rel. to O <sub>9</sub> )			
		Sr	Bi	Ta	Nb
Normal	1	0.9447	2.0939	1.7796	0.1980
	2	0.9408	2.0869	1.7673	0.2103
	3	0.9433	2.0852	1.7682	0.273
	average	0.9429	2.0887	1.7717	0.273
UV	1	0.9456	2.0801	1.7934	0.1923
	2	0.9111	2.0893	1.7769	0.2109
	3	0.9186	2.0840	1.7778	0.2165
	average	0.9251	2.0845	1.7827	0.2059
RTA	1	0.9597	2.0899	1.7967	0.1893
	2	0.9417	2.0965	1.7859	0.2034
	3	0.9678	2.0881	1.7916	0.1926
	average	0.9564	2.0915	1.7914	0.1951
UV+RTA	1	0.9585	2.0881	1.8030	0.1848
	2	0.9363	2.0848	1.7946	0.2040
	3	0.9672	2.0850	1.7919	0.1974
	average	0.9540	2.0860	1.7965	0.2074

UV: UV irradiation, RTA: rapid thermal annealing

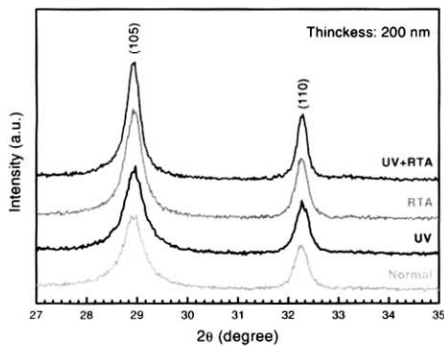


그림 2. 산소 분위기에서 650°C로 1시간 동안 로열처리한 SBTN 박막의 서로 다른 공정에서의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of SBTN thin films with various processes annealed at 650°C for 1 hr in O<sub>2</sub>.

그림 3은 공정을 달리하여 제조한 SBTN 박막의 표면 미세구조 변화를 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰한 것이다. UV 노광과 RTA 공정을 사용하지 않은 시편에서는 직경이 77 nm 정도의 작고

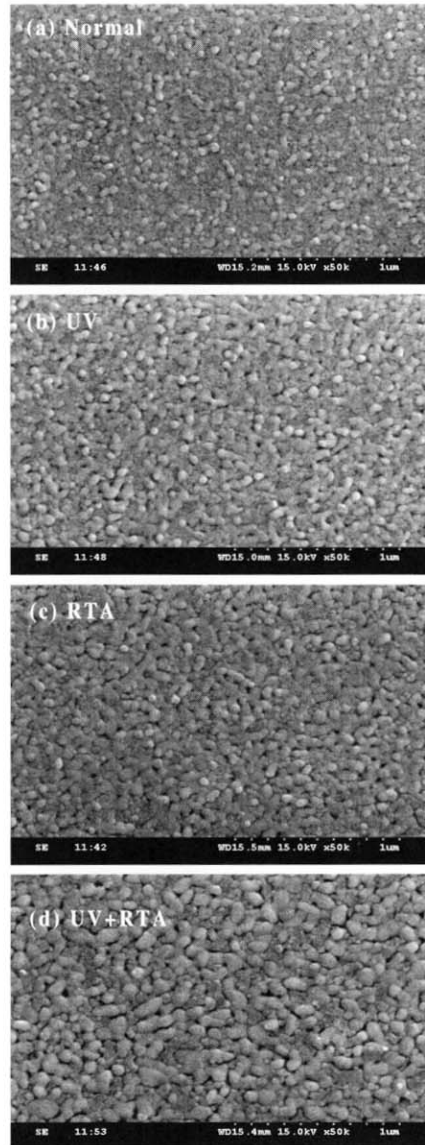


그림 2. 산소 분위기에서 650°C로 1시간 동안 로열처리한 SBTN 박막의 서로 다른 공정에서의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of SBTN thin films with various processes annealed at 650°C for 1 hr in O<sub>2</sub>.

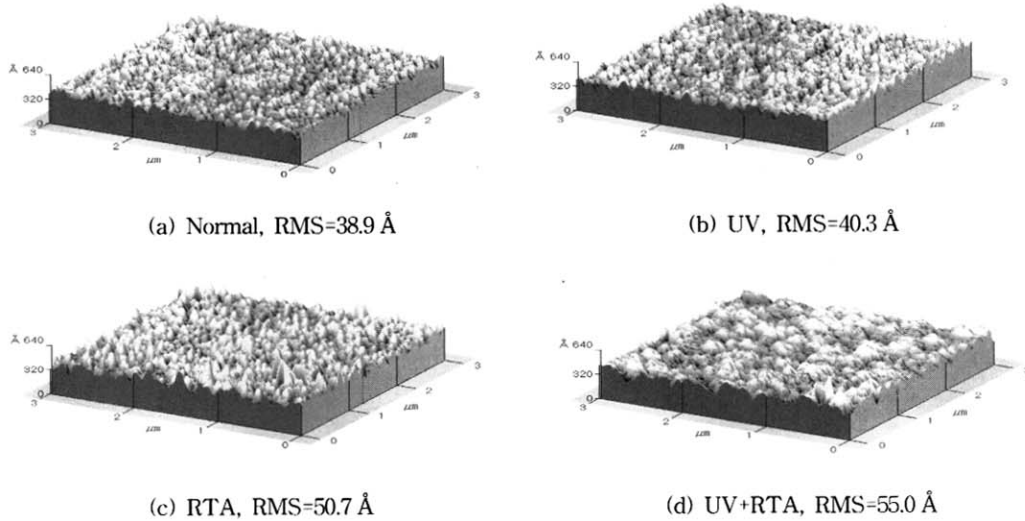


그림 4. 산소 분위기에서 650°C로 1시간 동안 로열처리한 SBTN 박막의 서로 다른 공정에서의 AFM 사진.  
 Fig. 4. AFM image of SBTN thin films with various processes annealed at 650°C for 1 hr in O<sub>2</sub>.

둥근 결정립들이 산재해 있는 것을 알 수 있었다. 추가 공정이 도입 될수록 결정립 크기가 커지며 UV 노광과 RTA 공정을 함께 도입한 경우 직경이 154 nm 정도의 타원형으로 결정립이 성장하는 것을 알 수 있다. 결정립 크기의 측정 방법은 결정립이 원이나 구모양이 아닌 불규칙한 형태이므로 기준 방향을 정하고 결정의 서로 다른 결정의 양끝에서 기준방향과 수직을 이루는 선을 그은 후 선 사이 간격을 측정하여 평균값을 나타내었다. 위와 같은 결과는 UV 노광공정에 의한 SBTN 박막중의 M-O-M 중합반응이 활성화 되고 RTA 공정에 의한 seed layer가 형성되므로써 layered-perovskite 상으로의 상전이를 촉진시켜 결정성장에 도움을 주었다는 것을 의미한다. 한편 UV 노광과 RTA 공정을 함께 도입한 경우 결정립의 크기가 커지면서 공극이 약간 증가하고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 공정을 달리하여 제조된 SBTN 박막을 650°C 에서 로열처리한 후 박막 표면의 거칠기를 측정하기 위하여 AFM을 측정한 결과이다. 이 그림에서 보는 것처럼 추가 공정을 도입할수록 박막의 표면이 거칠어져 SBTN 결정화가 촉진된 것으로 생각된다. 그러나 전기적 특성에는 나쁜 영향을 미칠 것으로 예상된다.

표 2에는 추가 공정을 도입함에 따른 RMS (root mean square) roughness 및 평균 roughness를 나

타내었다. UV 노광과 RTA 공정을 도입하지 않은 시편의 경우 RMS roughness 및 평균 roughness는 38.9 Å, 31.3 Å이었으나 UV 노광과 RTA 공정을 함께 도입한 시편의 경우는 55.0 Å, 42.4 Å으로 증가 하였다. UV 노광공정을 사용한 시편 보다 RTA 공정을 사용한 시편의 roughness가 많이 증가 하는 것에 비해 이 두 공정을 함께 사용한 시편의 경우 상대적으로 roughness의 증가율이 작은데 이는 UV 노광과 RTA에 의해 layered-perovskite 상으로의 상전이를 촉진시켜 상대적으로 결정립이 크게 성장하여 결정립들간의 집합에 의해 계면이 매워졌기 때문이라고 생각된다.

표 2. 서로 다른 공정에 따른 SBTN 박막의 거칠기.

Table 2. Roughness of SBTN thin films with various processes.

Process	Furnace annealing temperature.(650°C)			
	Normal	UV	RTA	UV+RTA
RMS roughness(Å)	38.9	40.3	50.7	55.0
Average roughness(Å)	31.1	32.2	40.0	42.4

UV: UV irradiation, RTA: rapid thermal annealing

**3.3 SBTN 박막의 이력특성**

그림 5은  $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_{1.8}Nb_{0.2}O_9$  조성의 용액을 이용하여 제조한 박막의 공정변화에 따른 P-V 곡선이다. 추가 공정이 도입됨에 따라 이력곡선이 포화되는 경향을 볼 수 있다. UV 노광공정을 도입한 경우 5 V, 3 V의 인가전압 하에서 hysteresis loop의 포화정도를 나타내는 squareness(Pr+/Ps+) 값이 0.46, 0.44이고 2Pr 값은 7.70, 5.36  $\mu C/cm^2$ 이었고, RTA 공정을 도입한 경우 5 V, 3 V의 인가전압 하에서 squareness 값이 0.48, 0.43이고 2Pr 값은 9.48, 5.50  $\mu C/cm^2$ 이었다. 그리고 UV 노광과 RTA 공정을 함께 도입한 경우 5 V, 3 V의 인가전압 하에서 squareness 값이 0.54, 0.49이고 2Pr 값은 11.94, 8.49  $\mu C/cm^2$ 이었다. 추가공정이 도입

됨에 따라 강유전성이 향상되는 경향을 나타내었다. 이상의 결과는 Nb를 Ta에 대해 10% 치환에 따른 큐리온도 상승에 의한 강유전성 증가와 UV 노광과 RTA 공정 도입에 따른 결정립 크기의 증가에 의한 것이며 공극 생성에 따른 전기적 특성 저하를 상쇄하는 결과라고 생각된다.

표 3은 SBTN 박막의 공정변화에 따른 2Pr 과 squareness 값을 비교한 것이다. 추가 공정이 도입됨에 따라 2Pr과 squareness 값이 증가하는 경향을 보이나 RTA 공정을 도입한 경우 3 V에서 약간 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 결정립이 커지면서 공극 증가와 roughness의 증가에 따른 것이라 생각된다.

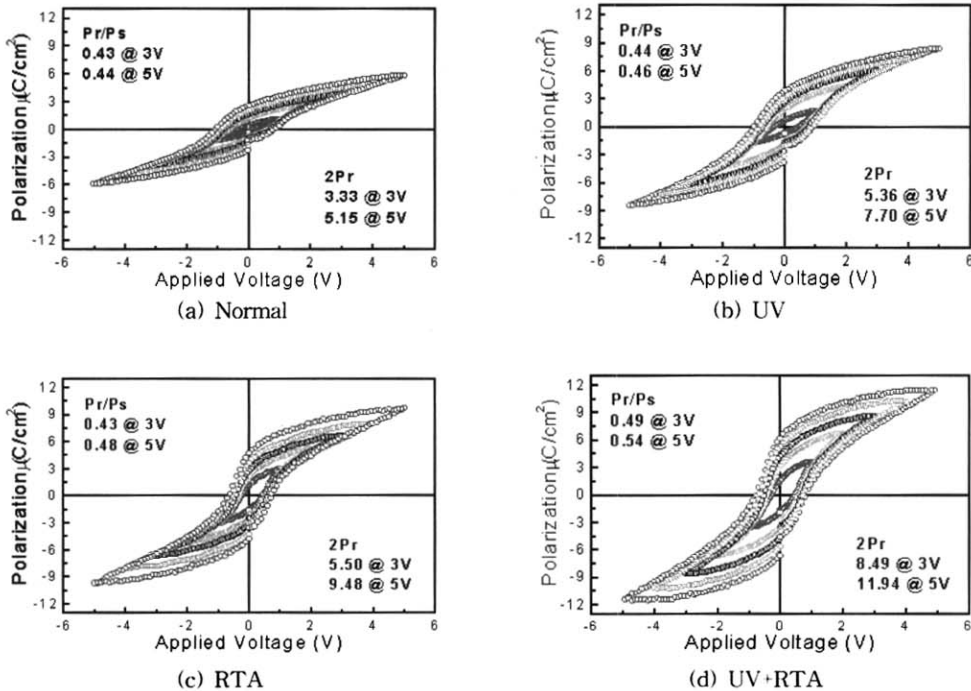


그림 5. 산소 분위기에서 650°C로 1시간 동안 로열처리한 후 650°C로 30분 동안 후열처리한 SBTN 박막의 다양한 공정에서의 이력곡선.

Fig. 5. Hysteresis loop of  $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_{1.8}Nb_{0.2}O_9$  films with various processes annealed 650°C for 1 hr in  $O_2$  and post-annealed at 650°C for 30 min in  $O_2$ .

표 3. 서로 다른 공정에서의 SBTN 박막의 잔류 분극값.

Table 3. Summary of P-V curve values of SBTN thin films with various processes.

		Furnace annealing temperature (650°C)			
Process		Noraml	UV	RTA	UV+RTA
Ps+/Pr+	at 3V	0.43	0.44	0.42	0.49
	at 5V	0.44	0.46	0.48	0.54
2Pr	at 3V	3.33	5.36	5.50	8.49
	at 5V	5.15	7.70	9.48	11.94

UV: UV irradiation, RTA: rapid thermal annealing

### 3.4 SBTN 박막의 누설전류밀도특성 분석 및 피로현상

그림 6은 공정변화에 따른 SBTN 박막의 누설전류밀도를 측정된 결과이다. FRAM 캐패시터로 요구되는 누설전류밀도는  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 정도인데, 모두 3 V 이하에서는  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 이하의 값을 보였다. UV 노광공정을 도입한 경우보다 RTA 공정을 도입한 경우 절연과피전압이 더 낮은 이유는 결정립의 성장에 의한 표면의 roughness 증가로 생각된다.

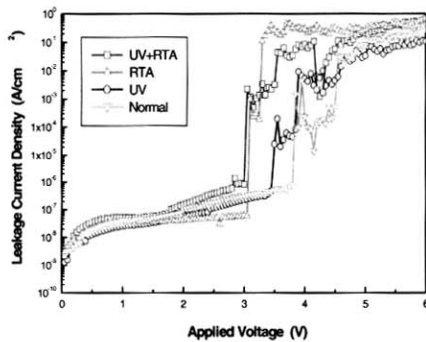


그림 6. 산소 분위기에서 650°C로 1시간 동안 로열처리한 후 650°C로 30분 동안 후열처리한 SBTN 박막의 다양한 공정에서의 I-V 곡선.

Fig. 6. I-V curves of SBTN thin films with various processes annealed 650°C for 1 hr in O<sub>2</sub> and post-annealed at 650°C for 30 min in O<sub>2</sub>.

즉, UV 노광에 의한 화학적 seed layer의 형성보다는 RTA 공정의 급속한 열처리에 의한 물리적 seed layer의 형성이 결정립의 성장에 더욱 기여한다는 것을 알 수 있다. 그렇지만 이러한 표면의 roughness 증가는 Pt 상부 전극이 스퍼터링으로 증착될 때 SBTN 표면의 깊은 계곡으로 Pt가 침투할 가능성이 커진다[23]. Pt의 침투는 SBTN 박막의 유효 절연 두께의 감소를 야기하고, 절연과피현상이 일어나기 쉬어진다. 그리고 박막내부의 Bi가 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 아닌 금속으로 존재하면 Bi 금속은 에너지가 높은 입계에 모여 그 부분을 통해 절연과피 현상이 쉽게 일어날 수 있다.

그림 7은 인가전압 3 V 하에서 양극펄스를 가하여 10<sup>12</sup>회까지 피로특성을 측정된 결과이다. 초기 값과 비교한 결과 10<sup>12</sup>회 이후 10.3% 정도의 피로현상이 발생했지만, 급격한 피로현상이 일어나지 않았기 때문에 신뢰도에는 커다란 지장을 주지 않을 것으로 생각된다.

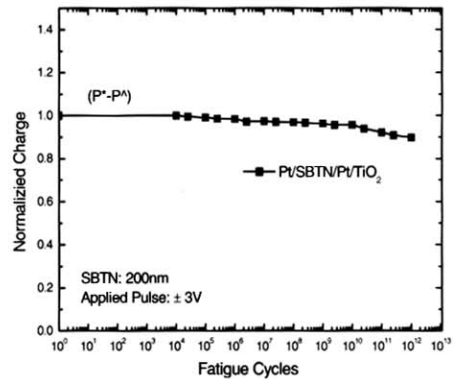


그림 7. UV+RTA 공정 후 산소 분위기에서 650°C로 1시간 동안 로열처리한 후 650°C로 30분동안 후열처리한 SBTN 박막의 인가전압 3 V 하에서의 피로특성.

Fig. 7. Fatigue characteristics of SBTN thin film using Pt/TiO<sub>2</sub> bottom electrode at 3 V after UV+RTA process annealed 650°C for 1 hr in O<sub>2</sub> and post-annealed at 650°C for 30 min in O<sub>2</sub>.

### 3.5 SBTN 박막의 AES 특성분석

그림 8은 UV 노광과 RTA 공정을 함께 도입한 후 650°C에서 열처리한 시편을 선택하여 상부전극부터 하부 전극까지의 depth profile을 나타낸 것이

다. 표면으로의 Bi의 확산이 일어났음을 알 수 있다. 또한, Pt 상부전극의 SBTN 박막내의 침투가 있음을 보여 준다. 이러한 상부전극의 SBTN 박막으로의 침투는 박막의 유효절연 두께의 감소를 야기하여 전기적 성질에 좋지 못한 영향을 줄 것으로 생각되어진다. 일반적으로 AES peak는 원소마다 다른 민감지수(elemental sensitivity factor)를 가지고 있는데 Pt, O, Ta, Nb의 경우 민감지수가 높는데 반하여 Bi 나 Sr의 민감지수는 낮아 실제 profile에서 보면 상대적으로 낮게 나타났다.

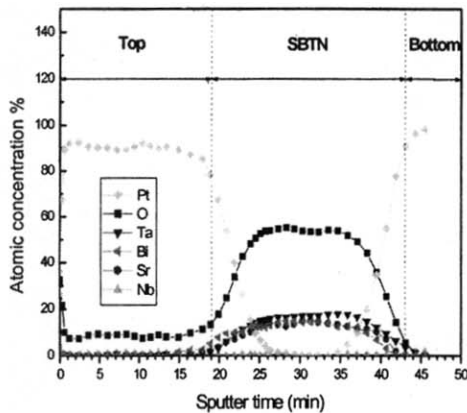


그림 8. UV+RTA 공정 후 산소 분위기에서 650°C로 1시간 동안 로열처리한 후 650°C로 30분동안 후열처리한 SBTN 박막의 AES depth profiles.

Fig. 8. AES depth profiles of SBTN thin films with UV+RTA process annealed 650°C for 1 hr in O<sub>2</sub> and post-annealed at 650°C for 30 min in O<sub>2</sub>.

#### 4. 결론

강유전성 SBT 박막의 결정화 온도를 낮추기 위하여 sol-gel 법을 이용하여 Nb를 Ta에 대해 10% 치환하고 UV 노광과 RTA 공정을 도입하였을 때 박막의 상전이와 미세구조를 관찰하였고, 미세구조에 따른 유전 및 전기적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Nb를 Ta에 대해 10 % 치환하고 UV 노광과 RTA 공정을 함께 도입함으로써 SBTN의 layered-perovskite 상으로 상전이를 촉진 시켜

650°C의 낮은 열처리온도에서도 SBTN결정화가 이루어졌다.

2. UV 노광과 RTA 공정을 함께 도입하여 650°C에서 로열처리 하였을 경우 5 V 인가전압 하에서 잔류분극 2Pr 값과 hysteresis loop의 포화정도를 나타내는 squareness(Pr+/Ps+) 값이 각각 11.94  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 0.54로 UV와 RTA 공정을 도입하지 않은 경우보다 57%와 19%정도 더 향상된 전기적 특성을 나타냈다.
3. UV 노광과 RTA 공정을 함께 도입하여 650°C에서 로열처리 하였을 경우 누설전류밀도는 3 V 이하에서  $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$  정도였으며, 3.05 V의 절연파괴 전압을 나타내었고 피로현상은  $10^{12}$  회 이후 10.3% 정도의 피로가 발생하였지만 급격한 피로현상은 일어나지 않아 신뢰도에 문제가 없음을 알 수 있었다.

이와 같은 저온 결정화 공정은 고집적 강유전성 메모리에 적용한다면 제조기술의 향상에 기여할 수 있을 것이라 생각된다.

#### 참고 문헌

- [1] 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, Vol. 374, p. 627, 1995.
- [2] T. Li, Y. Zhu, S. B. Desu, C. H. peng, and M. Negata, "Metalorganic chemical vapor deposition of ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films" Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 5, p. 616, 1996.
- [3] K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka, "Preparation & ferroelectric properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films" Appl. Phys. Lett., Vol. 66, No. 2, p. 221, 1995.
- [4] O. Auciello, "A critical comparative review of PZT and SBT-based science and technology for non-volatile ferroelectric memories", Integrated Ferroelectrics, Vol. 15, p. 211, 1997.
- [5] C. Dehm, W. Hartner, G. Schindler, R. Bergmann, B. Hasler, I. Kasko, M. Kastner,

- M. Schiele, V. Weinrich and C. Mazure, "Review of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films capacitor processing", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 26, p. 197, 1999.
- [6] K. H. Kim, B. G. Yo, and H. C. Lee, "FRAM IC card Technology" *Daeyeongsa*, p. 135, 2001.
- [7] 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. of KIEEME (in Korean)*, Vol. 13, No. 8, p. 694, 2000.
- [8] H. H. Jang, S. P. Song, and B. H. Kim, "Study on low temperature formation of ferroelectric  $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films by Sol-Gel process and rapid thermal annealing", *J. KIEEME(in Korean)*, Vol. 13, No. 4, p. 312, 2000
- [9] S. Ohnishi, K. Ishihara, Y. Ito, S. Yokoyama, J. Kudo, and K. Sakiyama, "A Half-Micron ferroelectric memory cell technology with stacked capacitor structure", *Technical Digest of the IEDM*, Vol. 94, p. 843, 1994.
- [10] K. Singh, D. K. Bopardikar, and D. V. Atkare, *Ferroelectrics*, Vol. 82, p. 55, 1988.
- [11] W. S. Lee, and S. Y. Kim, "FRAM 응용을 위한 강유전체 박막의 형성 기술", *Bulletin of KIEEME*, Vol. 13, No. 4, p. 27, 2000.
- [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.*, Vol. 10, p. 273, 1999.
- [13] K. H. Yang, T. H. Park, T. Y. Lim, and B. H. kim "A study on fabrication of photosensitive  $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin film by Sol-Gel self-patterning technique", *J. Kor. Ceram. Soc.* Vol. 39, No. 8, p. 750, 2002.
- [14] T. Hayashi and D. Togawa, "Preparation and properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ferroelectric thin films using excimer UV irradiation and seed layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 5585, 2001.
- [15] K. Nichizawa, T. Miki, K. Suzuki, and K. Kato, "Novel chemical processing for crystallization of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films via UV irradiation", *J. Mater. Lett.*, Vol. 52, p. 20, 2002.
- [16] K. Wadanabe, M. Tanaka, N. Nagel, K. Katori, M. Sugiyama, H. Yamoto, and H. Yagi, "Development of a new annealing process to allow new top electrode materials for  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  capacitors", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 17, p. 451, 1997.
- [17] S. P. Song, B. K. Sun and B. H. Kim "Low temperature formation of ferroelectric  $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}(\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_2\text{O}_9$  thin films by Sol-Gel process", *Proceeding of Workshop on Ferroelectrics and FRAM Technology*, p. 117, 2000.
- [18] Y. Ito, M. Ushikubo, S. Yokoyama, H. Matsunaga, T. Atsuki, T. Yonezawa, and K. Ogi, "New low temperature processing of Sol-Gel  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 14, p. 123, 1997.
- [19] H. H. Jang, S. P. Song, and B. H. Kim, "Study on low temperature formation of ferroelectric  $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films by sol-gel process and rapid thermal annealing", *J. Electric and Electronic Materials*, Vol. 13, No. 4, p. 312, 2000.
- [20] M. Y. Choi, S. P. Song, B. J. Jeon, and B. H. Kim, "Dielectric properties of ferroelectric  $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$  thin films prepared by MOD process" *J. Electric and Electronic Materials*, Vol. 12, No. 1, p. 62, 1999.
- [21] T. Li, Y. Zhu, and S. B. Desu, "Metalloganic chemical vapor deposition of ferroelectric  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, No. 5, p. 616, 1996.
- [22] T. H. Park, "A study on fabrication of photosensitive  $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin film by Sol-Gel Self-patterning technique (in Kor.)", PP. 70, in Ph. D. Thesis, Korea University, Seoul, 2002.
- [23] D. S. Sin and H. N. Lee, "Effects of morphological changes of  $\text{Pt}/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  interface on the electrical properties of ferroelectric capacitor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, p. 5189, 1998.