

MOD 법으로 제작된 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 강유전 특성

Ferroelectric Properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Prepared by MOD

김경태*, 김창일*, 권지운**, 심일운**

(Kyoung-Tae Kim*, Chang-Il Kim*, Ji Woon Kwon**, and Il-Wun Shim**)

Abstract

We have fabricated $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) thin films on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using a metalorganic decomposition (MOD) method with annealing temperature from 550 °C to 750 °C. The structural properties of BLT films examined by x-ray diffraction (XRD). From XRD analysis, BLT thin films show polycrystalline structure. The layered-perovskite phase was obtained by spin-on films at above 600 °C for 1h. Scanning electron microscopy (SEM) showed uniform surface composed of rodlike grains. The grain size of BLT films increased with increasing annealing temperature. The BLT film annealed at 650 °C was measured to have a dielectric constant of 279, dielectric loss of 1.85[%], remanent polarization of 25.66 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and coercive field of 84.75 kV/cm. The BLT thin films showed little polarization fatigue test up to 3.5×10^9 bipolar cycling at 5 V and 100 kHz.

Key Words : BLT, FRAM, Thin Film, Ferroelectric, MOD

1. 서 론

최근 강유전체 박막은 비휘발성 강유전체 메모리 소자인 FRAM (ferroelectric random access memories)으로의 적용 가능성에 기인하여 많은 주목을 받고 있다[1-2]. 현재 비휘발성 강유전 메모리 소자의 응용에 있어 강유전 물질로 PZT계 강유전체 물질이 많이 연구 되어왔다. 그러나, 비휘발성 기억소자로 사용되기 위해서는 소자의 구동에 대한 논리상태 보존의 안정성이 요구된다. PZT 박막은 분극 피로(fatigue), imprint, retention 등의 문제점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위해 산화물전극 (IrO_2 , RuO_2)을 이용하여 피로 특성 등을 향상시킬 수 있었지만, 전기전도도가 낮고, RC

시정수가 높아지며, 이차 비 강유전상을 만드는 문제점이 있다. 최근, 이런 문제점을 해결하기 위해 비스무스계 층상 페로브스카이트 (Bi-layer structured perovskite) 구조를 가지는 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO)가 연구되어 지고 있다 [3-5]. SBT 박막은 분극 피로가 거의 없는 강유전체이므로 FRAM 소자의 응용 가능성에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 SBT 박막은 높은 공정온도 (750~850 °C)가 요구되어 메모리 소자 제조기술에 적용하기에는 부적합한 단점을 가지고 있다. BTO 박막은 열처리에 의한 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층 사이의 Bi 이온의 휘발로 인한 층상 구조의 불안정성으로 피로 특성을 나타내며, 잔류 분극량이 작다는 단점을 가지고 있다. 최근 분극 피로가 적고, 비교적 낮은 공정온도 (650 °C)에서도 증착이 가능하며, SBT 박막 보다 큰 잔류 분극값을 가지는 BTO의 Bi^{3+} 이온을 La^{3+} 이온으로 치환하는 BLT ($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 박막에 대한 연구가 조사되고 있다[6].

Park 등은 PLD법으로 BLT 박막을 형성하였으

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 흑석동 221번지,
Fax: 02-812-9651
E-mail: cikim@cau.ac.kr)

** : 중앙대학교 화학과
2001년 11월 19일 접수, 2001년 12월 26일 1차 심사 완료,
2002년 3월 6일 최종 심사 완료

며, PZT 박막에서 나타났던 분극 피로 현상이 사라지고, 공정 온도도 SBT 박막보다 100~150℃ 낮아졌으며 (650~700 ℃), 잔류 분극값도 큰 것으로 보고 되었다[7]. 본 연구는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 BLT 박막을 MOD 법으로서 제조하여, 열처리 온도에 따른 구조적 및 강유전 특성 등을 조사하여 메모리 소자로의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험

BLT 박막의 제조에 사용된 기판은 p형 (100) 실리콘 웨이퍼이며, 실리콘 웨이퍼 위에 Ti (50nm)와 Pt (150nm)를 스퍼터링법을 이용하여 같은 반응로 안에서 연속적으로 증착하여 제작하였으며, 출발원료로 bismuth(III)-acetate[(CH₃CO₂)₃Bi], lanthanum-acetate hydrate(CH₃CO₂)LA · x · H₂O, titanium iso-propoxide [Ti[OCH(CH₃)₂]₄]을 사용하였다. bismuth(III)-acetate와 lanthanum acetate의 용매로는 acetic acid, titanium iso-propoxide의 용매로는 ethylen glychol의 일종인

2-methoxyethanol을 사용하였다. 본 실험에서는 다른 첨가제나 촉매 없이 acetate를 용해시킬 수 있었다. 먼저, Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂ [x=0.75] 조성식에 따라 평량을 하였으며, 소결 시 휘발하기 쉬운 Bi-acetate를 10 wt% 과잉 첨가하여 용액을 제조하여 사용하였다. BLT 용액을 스핀 코팅법을 이용하여 3500 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅한 후, 박막 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 hot plate를 이용하여 350 ℃에서 수분간 건조하였으며, 이 과정을 수회 반복하여 건조과정에서 생길 수 있는 pin hole을 최소화하였다. 수회 코팅 및 건조된 BLT 박막은 박막의 치밀화와 결정화를 위해 전기로를 이용하여 급속 열처리(rapid firing) 방법으로 대기압의 산소분위기에서 1시간동안 열처리하여 200 nm의 BLT 박막을 최종적으로 제작하였다. 이때 열처리 온도를 550~750 ℃로 변화시켜 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 결정구조에 미치는 영향을 조사하였다. 위의 과정에 대한 개략도를 그림 1에 나타내었다. BLT 용액의 시차열분석 및 열중량분석 DTA/TGA)을 위하여 BLT 용액을 70℃로 유지된 오븐에서 건조 분말화하여 측정하였다. 강유전 특성 및 전기적 특성분석을 위하여 열처리 공정을 거친 BLT 박막을 직경이 0.3 mm인 새도우 마스크를 이용하여 DC 스퍼터링 방법으로 백금을 증착하여 상부전극으로 사용하였다. 증착된 박막의 결정구조를 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD-Rigaku, RTP 300 RC)을 사용하였고, 주사현미경 (SEM)을 통해 박막의 표면 및 단면형상을 관찰하였으며, 전류-전압 특성은 HP 4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하였다. BLT박막의 유전상수 및 유전손실은 HP4192 impedance analyzer를 사용하였으며, 강유전 특성은 precision workstation (Radiant Technologies, USA)을 사용하여 측정하였다.

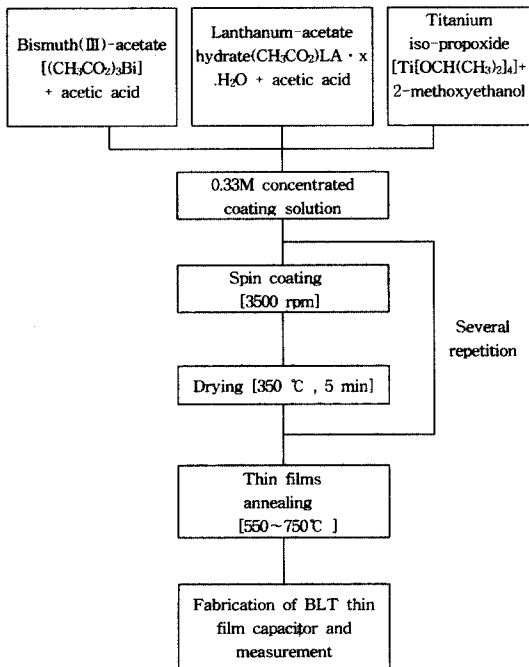


그림 1. BLT 박막의 제조과정.

Fig. 1. Fabrication process for BLT thin film.

3. 결과 및 고찰

그림 2은 건조된 BLT 분말의 DTA/TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. 중량손실을 동반한 74.12 ℃, 255.7 ℃ 310.21 ℃ 및 355.01 ℃ 부근의 발열 피크는 MOD 법으로 분말 제작 시 형성된 흡착수분의 탈수, acetic acid 및 잔류 유기물 등의 연소에 기인한 것이다. 약 550 ℃ 부근의 흡열피크는 비정질상에서 페로브스카이트상으로의 상변환에 기인한 것으로 사료되며[8], 760 ℃ 부근의 흡열피

크는 다결정성 페로브스카이트상의 형성에 기인한 것이다. 따라서, 본 실험에서는 용매 및 모든 유기물이 휘발하는 350℃를 건조온도로 선택하였으며, 상변환이 발생하는 550℃ 이상의 온도를 열처리 온도로 결정하였다.

그림 3은 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. BLT의 XRD 회절패턴은 Bi₄Ti₃O₁₂의 표준 분말 회절 데이터를 이용하여 분석하였다. Bi-층상 페로브스카이트 구조는 550℃ 이후에 나타났고, 온도가 증가함에 따라 결정성이 향상되었으며, Bi₄Ti₃O₁₂ 회절 피크와 일치

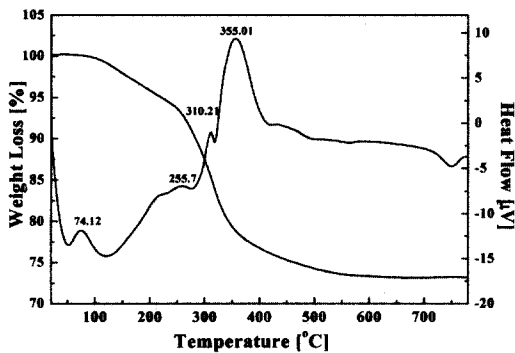


그림 2. BLT 박막의 DTA/TGA 곡선.
Fig. 2. DTA/TGA curves of BLT thin film.

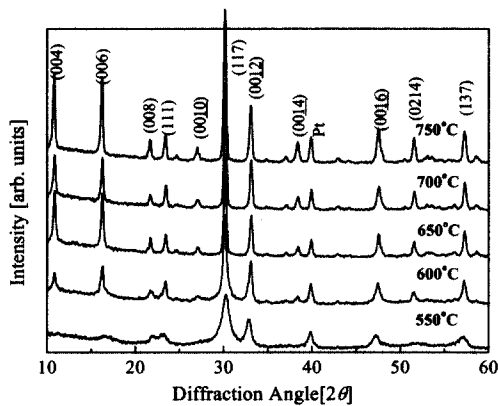


그림 3. 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 X선 회절 패턴.
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BLT thin films with various annealing temperature.

하는 결과를 통해 결정성장 상태를 확인하였다. 600℃ 이상에서 얻어진 BLT 박막은 다결정 형태로 성장함을 알 수 있었다. XRD 회절패턴 분석으로부터 Bi₄TiO₁₂ 구조에 La의 치환은 Bi₄TiO₁₂ 회절 피크와 일치하는 것을 관찰하므로써 Bi₄TiO₁₂ 층상 페로브스카이트 구조에 아무런 영향을 미치지 않는 것을 알 수가 있었다. 이는 Bi³⁺ 이온과 La³⁺ 이온의 반경(r(Bi³⁺)=1.02Å, r(La³⁺)=1.06Å)이 비슷하기 때문에 La 이온이 페로브스카이트 구조의 Bi 이온 자리에 쉽게 치환할 수 있는 것으로 사료된다[9]. 열처리 온도가 증가함에 따라 peak의 회절 강도의 증가와 FWHM(full widths at half maximum)의 감소는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 증가함을 예측할 수 있다.

그림 4는 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 SEM 미세 표면사진을 나타내고 있다. 막의 표면은 균열이 없는 균일한 rod-like 형태의 결정립을 관찰할 수 있으며, 그림 2의 XRD 결과와 같이 온도가 증가함에 따라 결정립이 성장하는 것을 관찰할 수 있다.

그림 5는 650℃에서 열처리한 BLT/Pt/Ti/SiO₂/Si 박막의 SEM 단면구조를 나타낸 것이다. BLT 박막과 Pt 하부전극 사이의 경계면이 뚜렷하고 선명한 것을 관찰할 수 있다. BLT 박막의 두께는 약 200 nm이다.

BLT 박막의 열처리 온도에 따른 유전상수 및 유전손실을 그림 6에 나타내었다. 결정화 온도가

그림 4. 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 SEM 표면사진.

Fig. 4. Surface SEM image of BLT thin films with various annealing temperature.

증가할수록 유전상수 값은 증가하였다. 이는 XRD 분석과 SEM 미세 표면분석에서 관찰하였듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하고, 결정성이 증가하여 유전상수 값이 증가하는 것이라 판단된다. 그러나, 750 °C 이상에서는 유전상수 값이 작아지는 경향을 나타내었다. 이는 고온 열처리에 Bi 휘발에 의하여 유전율 값이 작아지는 것이라 사료된다. 650 °C에서 유전상수 및 유전손실은 각각 279, 1.85[%]의 양호한 특성을 얻었다.

그림 7은 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 이력곡선을 나타낸 것이다. 이력곡선을 측정하기 위해

1~10 V를 인가하여 측정하였다. 이력곡선은 메모리 소자로의 응용 시, 가장 이상적인 모양은 가늘며 사각형 모양이다. 전반적으로 600 °C 이상에서는 포화된 이력곡선을 얻을 수 있었으며, 600 °C 이하에서는 XRD 회절 피크에서 관찰한 바와 같이, 결정성이 약하여 분극이 포화되지 않는 특성을 나타내었다.

그림 8은 열처리에 온도에 따른 BLT 박막의 잔류분극 및 항전계 (Ec)를 나타낸 것이다. BLT 박막에 인가한 전압은 10 V에서 측정하였다.

그림 5. 650 °C에서 열처리한 BLT 박막의 SEM 단면사진.

Fig. 5. Cross-section SEM image of BLT thin films annealed at 650 °C.

그림 7. 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 P-E 이력곡선.

Fig. 7. P-E Hysteresis of BLT thin films with various annealing temperature.

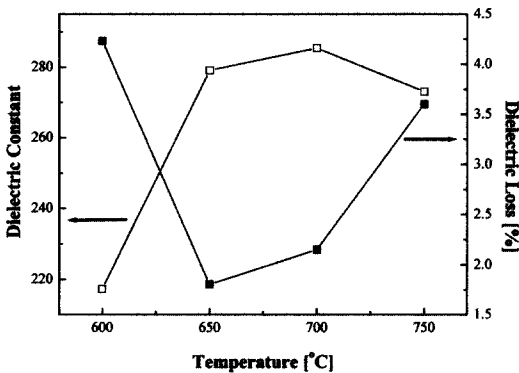


그림 6. 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 6. Dielectric constant and dielectric loss of BLT thin films with various annealing temperature.

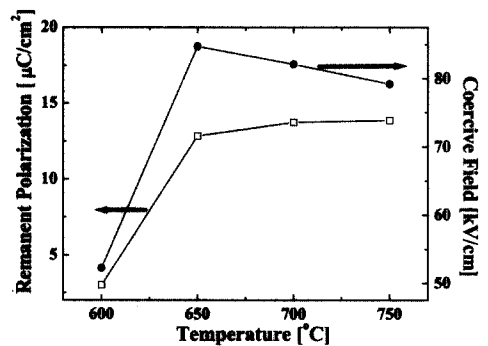


그림 8. 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 잔류분극 및 항전계.

Fig. 8. Remanent polarization and coercive field of BLT thin films with various annealing temperature.

그림 9. 650 °C 열처리한 BLT 박막의 인가전압에 따른 누설전류밀도.

Fig. 9. Leakage current density of the BLT thin films annealed with applied voltage 650 °C.

열처리 온도가 증가함에 따라 잔류분극은 증가하고, 항전계는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 대부분의 강유전체 박막의 강유전체 특성, 특히 잔류분극 및 항전계는 박막의 두께와 결정립의 크기에 의존한다고 알려져 왔다[10]. 따라서, 본 실험의 BLT 박막의 두께가 일정하므로 BLT 박막의 결정립의 크기로 설명할 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따른 결정립의 크기가 증가하여 결정립계(grain boundary)의 감소와 분역벽(domain wall)의 스위칭의 횟수가 증가하여 잔류분극이 증가하는 것으로 사료된다. 잔류분극 (2Pr) 값은 피로 특성이 없는 층상 페로브스카이트형인 SBT 박막 (6~14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) [11,12] 보다 높은 값을 보였으며, 열처리 온도가 650 °C인 BLT 박막의 잔류분극 (2Pr) 및 항전계 (E_c) 값은 각각 25.66 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 84.75 kV/cm 이었다.

BLT 박막을 FRAM용 메모리 소자의 전하축적 물질로 사용하기 위해서는 박막의 제조조건 및 인가전압에 따른 전기전도 특성의 이해가 필요하다. 현재까지는 BLT 박막의 전기전도기구는 명확히 밝혀지지 않는 상태이다. 그림 9은 열처리 온도가 650°C인 BLT 박막의 인가전압에 따른 누설전류밀도를 나타낸 것이다. 1.5V 이하에서 누설전류밀도는 인가전압에 선형적으로 의존하는 오옴법칙 (ohmic law) 형태의 누설전류밀도 특성을 보이고 있으며, 1.5 V 이상에서는 비선형 I-V 곡선을 관찰할 수 있다. 이는 높은 저항 물질에 대한 전류 주입에

그림 10. (a) 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 피로 특성 및 (b) 피로특성 전후의 P-E 이력곡선.

Fig. 10. (a) Fatigue properties of BLT thin films with various annealing temperature and (b) P-E hysteresis loops of BLT thin films before and after fatigue test.

의한 공간전하 제한전도 특성 (space charge limited current) 이라고 판단된다[13].

그림 10은 BLT 박막의 피로 특성을 조사하기 위하여 BLT 박막에 ± 5 V의 펄스파를 3×10^9 회까지 인가하여 분극 값의 변화를 조사하였다. P-E 곡선은 5 V 인가하여 피로 특성 측정 전후의 이력곡선을 나타내었다. 3×10^9 회까지 인가한 후에도 피로특성을 나타내는 P-E곡선의 스프링화는 나타나지 않았다. 그림 10. (b)에서와 같이 10^9 회까지 분극을 스위칭 하여도 600 °C에서 열처리한 BLT 박막을 제외하고, 분극 피로에 의한 분극량 감소 현상은 나타나지 않았다.

4. 결론

본 논문은 MOD법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 다양한 온도에서 열처리하여 BLT 박막을 제작하였다. BLT 박막은 600 °C 이상에서 결정화가 되었으며, XRD 분석결과, 다결정 형태로 성장함을 확인할 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 유전상수는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 650 °C에서 유전상수 및 유전손실은 279, 1.85[%]의 양호한 특성을 얻었다. 600 °C 이상에서 포화된 P-E 이력곡선을 관찰하였으며, 잔류분극 및 항전계는 열처리 온도가 증가함에 따라 잔류분극은 증가하며, 항전계는 감소하는 특성을 나타내었으며, 열처리 온도가 650°C인 BLT박막의 잔류분극 (2Pr) 및 항전계 (Ec)값은 각각 25.66 μC/cm², 84.75 kV/cm 이었다. 박막에 ±5 V의 펄스파를 3×10⁹ 회까지 인가하여 피로특성을 측정할 결과, 피로현상이 없는 우수한 피로특성을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric memories", *Science*, Vol. 246, p. 1400, 1989.
- [2] 김병호, 윤희성, 정병식, 신동석, "MOD 법에 의한 강유전성 Sr_xBi_yTa₂O_{9-a} (SBT)박막의 제조 및 후열처리 효과에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 3호, p. 229, 1998.
- [3] K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka, "Preparation and ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, p. 221, 1995.
- [4] 이재형, 문병무, 고중혁, 구상모, "PLD 기법에 의한 강유전체 SBT/YBCO/LaAlO₃ 헤테로 박막의 제작 및 특성", *전기전자재료학회 논문지*, 12권, 2호, p. 165, 1999.
- [5] 김태훈, 김병호, 송석표, "MOD 법으로 제조한 강유전성 SBT 박막에서 하부전극이 유전 및 전기적 특성에 미치는 영향", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 8호, p. 694, 2000.
- [6] D. Wu, A. Li, and T. Zhu, "Ferroelectric properties of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin films prepared by chemical solution deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, p. 5941, 2001.
- [7] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories", *Nature*, Vol. 401, p. 682, 1999.
- [8] S. B. Majumder, M. Jain, A. Martinez, and R. S. Katiyar, "Sol-Gel derived grain orient-ed barium strontium titanate thin films for phase shifter application", *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, p. 896, 2001.
- [9] R. D Shannon and C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides", *Acta Cryst.*, Vol. 25, No. 25, p. 925, 1969.
- [10] C. A. Randall, N. Kim, J. P. Jucera, W. Cao, and T. R. Shrout, "Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase boundary lead zirconate titanate ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, p. 677, 1998.
- [11] T. Li, Y. Zhu, S. B. Desu, C. H. Peng, and M. Nagata, "Metalorganic chemical vapor deposition of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, p. 616, 1996.
- [12] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K. Ogi, "Preparation of Bi-based ferroelectric thin films by Sol-Gel method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, p. 5096, 1995.
- [13] H. Wang, X. N. Shen, X. J. Su, Z. Wang, S. X. Shang, and M. Wang, "Electrical properties of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by APMOCVD", *Ferroelectrics*, Vol. 233, p. 195, 1997.