

MOCVD Bi₄Ti₃O₁₂ 박막의 실리콘 위에서 증착기구 및 유기금속원료의 펄스주입법에 의한 박막 특성 개선

이석규, 김준형, 황민욱, 엄명윤, 김윤해, 김진용, 김형준
서울대학교 재료공학부

강한 결정 방향 의존성과 낮은 항전계를 갖는 Bi₄Ti₃O₁₂ 강유전체 박막은 NDRO형 비휘발성 강유전체 메모리 분야에서 매우 유망한 재료이다. 이를 위해서는 실리콘 기판과의 계면 조절과 실리콘 기판 상에서 고품질의 강유전성 박막을 성장시키는 기술이 필수적이다. MOCVD에 의한 Bi₄Ti₃O₁₂의 증착에서는 Bi 성분의 강한 휘발 특성과 낮은 반응성으로 인하여 조성과 두께 등의 조절이 매우 어렵다. 따라서 화학기상증착의 기구를 이해하고 제어하는 기술이 양질의 박막을 얻는데 필수적이다. 본 연구에서는 유기금속 원료 TPB, TIP과 산소를 이용하여 실리콘 기판 위에 Bi₄Ti₃O₁₂ 강유전체 박막을 증착할 때, 증착 변수의 변화에 따른 박막의 증착 거동과 구조적, 전기적 특성을 연계하여 분석하였다. 특히 기판 부착력이 낮고 휘발성이 강한 Bi의 특성으로 인한 문제를 개선하기 위하여 TIP 원료를 주기적으로 공급, 중단을 반복하는 펄스주입법을 고안하여 그 효과를 살펴보았다.

실리콘 기판 위에서 TiO₂의 증착속도는 실험온도 영역에서 온도에 따라 변화하지 않는 전형적인 물질 전달에 의해 지배되는 양상을 나타내었다. 반면 Bi₂O₃ 경우에는 500°C 이상에서 급격하게 증착속도가 감소하는 특이한 경향을 나타내었으며 이는 Bi₂O₃의 높은 휘발성 때문일 것이다. Bi₄Ti₃O₁₂ 박막은 온도 증가에 따라 증착속도가 증가한 후 600°C 이상에서 포화되는 경향을 보였다. 이로부터 실리콘 기판 위의 Bi₄Ti₃O₁₂ 박막의 증착 모델을 제시하였다. Bi₂O₃에 비해 상대적으로 표면 부착력이 월등히 큰 TiO₂가 우선적으로 실리콘 표면에 형성된 후 TPB 유기금속 원료가 이 TiO₂와 반응하는 과정으로 Bi₄Ti₃O₁₂ 박막이 증착된다. 600°C 이상에서는 증착 변수들을 바꾸어도 물성이 변하지 않는 자기조절기능이 있음을 알 수 있었는데 이는 고온에서의 Bi₂O₃의 강한 휘발성 때문일 것이다. 실리콘 기판에서 층상 페로브스카이트 상은 580°C 이상에서 형성되며, 매우 좁은 온도 변화에도 결정구조, 박막형상 및 성분이 크게 바뀌는 온도에 민감한 증착거동이 관찰되었다. 증착 모델에서 예견되는 Bi의 불리함을 개선하기 위해 펄스주입법을 실시한 경우, Bi의 성분량이 증가되었고 결정성이 향상되었다. 이로부터 펄스주입법이 박막 내에 부족하기 쉬운 Bi를 보충하여 박막의 특성을 개선함을 확인하였다.

Bi₄Ti₃O₁₂ 박막의 증착온도에 따른 누설전류 특성 측정 결과 증착온도가 감소할수록 누설전류가 감소함을 알 수 있었고 펄스주입법이 연속주입법보다 더 낮은 누설전류를 보임을 알았다. 펄스주입법의 경우 -2.5V 인가 시의 누설전류는 7.4×10^{-8} A/cm²에서 1.3×10^{-7} A/cm²의 매우 우수한 값을 가졌다. 연속주입법에 의해 증착된 박막은 C-V 측정 결과 강유전성 이력이 나타나지 않았으나, 600°C 이상에서 펄스주입법에 의해 증착된 박막은 강유전성 이력을 나타내었다.