

MOD법을 이용한 BLT박막의 제조 및 특성에 관한 연구

The Preparation and Characterization of BLT Thin Films by MOD Process

이진한*, 장건익*

(Jin-han Lee* and Gun-Eik Jang*)

Abstract

Ferroelectric $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) thin films with various compositions ($x=0.65, 0.70, 0.75$) were prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrate by metal-organic deposition. The electrical and structural characteristics of BLT thin films were investigated to develop ferroelectric thin films for capacitor layers of FRAM. After spin coating, thin films were annealed at 650°C for 1 hour in oxygen atmosphere. Scanning electron micrographs showed uniform surfaces composed of rod-like grains. The $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.70$) thin film capacitors with a Pt top electrode showed better ferroelectric properties than other films. At the applied voltage of 5V, the dielectric constant (ϵ_r), dissipation factor ($\tan \delta$), remanent polarization ($2P_r$), and coercive field ($2E_c$) of the $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.70$) thin films were about 272.54, 0.059, $32.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $2E_c=119.9\text{kV}/\text{cm}$. Also the capacitor did not show any significant fatigue up to 4.8×10^{10} read/write switching cycles.

Key Words : Ferroelectric BLT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) thin films, MOD method, Dielectric constant, Remanent polarization, Fatigue

1. 서론

최근에 정보화 사회로의 급속한 변화는 각종 휴대 정보 통신 기기 및 다양한 정보 기억 장치의 수요를 급성장시켰으며, 소형화 및 저 전력화가 가능한 소자를 요구하게 되었다. 이에 저장된 정보가 전원이 꺼져도 휘발되지 않는 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)은 고속동작이 가능하기 때문에 휴대 정보기기의 메인 메모리나 외부 기억장치를 대체할 유력한 후보로 주목되고 있다. 기존에 비 휘발성 램에 많이 쓰이는 물질로는 PZT¹⁾와 SBT²⁾가 연구되어 왔으나, PZT박막은 만족할 만한 잔류분극력과 작은 구동전압, 낮은 공정온도 등에 유리한 점을 가

지고 있으나 분극피로 현상(Fatigue)과 외부적인 요인에 의해 우선적인 분극상태가 존재하여 이력곡선의 이동(shift)을 발생시키는 이식현상(imprint)과 같은 문제점을 나타내었다. SBT박막은 약 10^{12} cycles 까지 fatigue문제가 발생하지 않으면, 낮은 누설전류 등을 갖는다는 장점을 가지고 있으나 공정온도가 너무 높아 FRAM 제조에 장시간이 걸리고 제조단가가 높아진다는 단점을 가지고 있다. 이러한 모든 단점을 없앤 재료로 최근에 많은 연구가 진행되고 있는 물질이 BLT^{3~4)}박막이다. BLT박막은 피로현상이나 공정온도면 등에서 기존의 재료가 가지고 있던 문제점을 극복한 재료다. 하지만 BLT조성에 관한 체계적 특성 연구가 아직 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 BLT박막을 조성 조절이 용이하고, 출발원료를 비교적 쉽게 다룰 수 있는 MOD법을 이용하여 제조하였다. 우선적으로 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막을 제조, 열처리 온도 및 전기 및 유전특성을 연구

* 충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 개신동 산 48번지 충북대학교,
Fax : 043-274-8925
E-mail : gejang@trut.chungbuk.ac.kr)

한 후, 이후에 조성을 변화해 가면서 그에 따른 커패시터의 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험 및 측정

2.1 BLT박막의 제조

$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$)의 출발 물질로는 Bi-acetate [$\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$], La-acetate [$\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3$] 그리고 Ti-ethoxide [$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]를 사용하였으며, 용매로는 acetic acid [CH_3COOH]와 pyridine [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]을 사용하였다. Bi-acetate와 Ti-ethoxide를 acetic acid와 pyridine에 용해 시킨다음 La-acetate을 첨가하여 BLT전구체 용액을 제조하였다. 용액의 전체 농도는 0.05mol/l가 되도록 조성하였다. 이렇게 제조된 BLT 전구체 용액을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 2,500rpm으로 30초간 스핀 코팅 시킨 후, 250°C에서 약 10분간 hot plate위에서 건조 시켰다. 위 시편을 유기물 탈리를 위해 다시 400°C에서 30분간 산소를 공급해 주면서 중간 열처리를 하였으며, 650°C의 산소 분위기에서 1시간 동안 최종 열처리하였다. 이러한 과정을 수회 반복하여 두께가 약 3,000Å인 BLT박막을 제조하였다. BLT박막 위에 상부전극인 Pt를 스퍼터링 방법으로 증착한 후 전기적 성질의 회복을 위해 650°C의 산소 분위기에서 1시간 동안 후열 처리하였다.

2.1 BLT박막의 특성 분석

열처리 온도와 조성에 따른 각 박막의 결정화 특성을 고찰하기 위해 X-ray diffraction(XRD)분석을 하였으며, 박막의 미세구조와 결정립 형성 여부 등을 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscope(SEM) 분석을 하였다. 박막의 깊이에 따른 조성변화 및 계면 특성을 Auger Electron Spectroscopy(AES)분석을 통해 관찰하였다.

상부 전극(Pt)은 직경이 0.2mm인 metal mask를 사용하여 DC Sputtering으로 증착하였다. 박막의 전기적 특성은 metal-ferroelectric-metal(MFM) capacitor 구조에서 행하여 졌다. 조성에 따른 정전용량 및 유전손실은 HP4194A Impedance Analyzer로 측정하였다. 강유전 특성에 관한 P-E(Polarization-Electric Field)이력 곡선, Fatigue등은 Radiant사의 RT-66A를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 650°C에서 1시간 열처리한 박막의 조성에 따른 XRD분석 결과이다. 조성에 상관없이 (117)배향

을 갖는 박막을 얻을 수 있었으며, La의 조성이 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.70$)인 박막에서 BLT박막의 주피크인 (117)피크의 X-선 회절강도가 상대적으로 증가한 피크를 관찰할 수 있었으며, 이는 결정성의 향상에 기인한다고 판단된다.

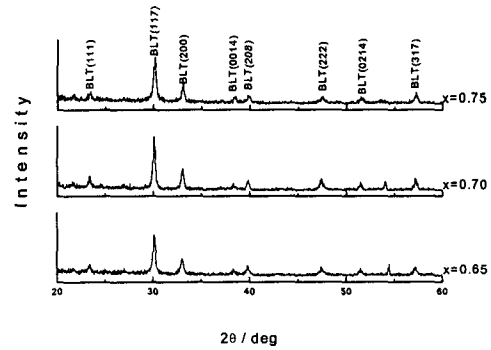


그림 1. 650°C에서 1시간 열처리한 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 조성에 따른 XRD 패턴

그림 2는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착시킨 후 650°C에서 1시간 열처리한 박막의 조성별 SEM분석 결과이다. 650°C에서 1시간 열처리한 박막 모두 rod-like구조를 하고 있었으며, 그림 1의 XRD패턴과 마찬가지로 La이 조성이 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.70$)인 박막에서 가장 우수한 결정성을 확인할 수 있었으며, 이는 전기 및 유전적 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

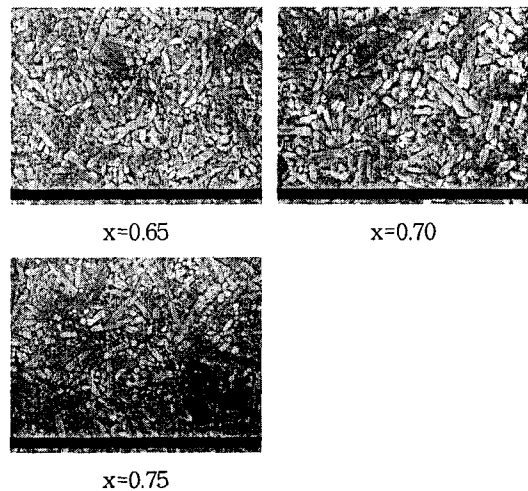


그림 2. 650°C에서 1시간 열처리한 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 조성에 따른 SEM사진

그림 3은 BLT박막과 하부 전극 사이의 계면 특성을 알아보고자 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂(x=0.70)박막의 AES분석 데이터이다. 그림 3에서 BLT박막이 비교적 조성에 따라 전체적으로 균일하게 관찰되었으며, BLT박막과 Pt계면 사이에서는 Pt가 부분적으로 확산된 것이 관찰되었다. 이러한 확산은 BiPt, Bi₂Pt의 형성에 의해서 막과 계면 사이의 접촉에 악 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

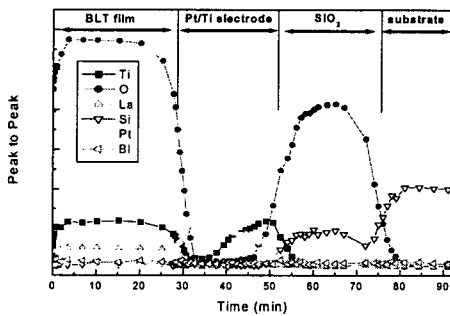


그림 3. Bi_{3.30}La_{0.70}Ti₃O₁₂/Pt/Ti/SiO₂/Si의 AES분석데이터

그림 4는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂박막의 조성(x=0.65~x=0.75)에 따른 유전상수(Dielectric constant)와 유전손실인자(Dissipation factor)를 나타내었다. 유전상수는 100kHz에서 조성에 따라 각각 x=0.65일 때 161.02, x=0.70일 때 272.54, x=0.75일 때 240.80을 나타내었다. La의 양에 따른 유전상수의 변화는 앞의 XRD와 SEM분석 결과와 비교하여 보면, 박막의 결정화도가 증가함에 따라 유전 상수도 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 유전 손실은 100kHz에서 조성에 따라 각각 x=0.65일 때 0.050, x=0.70일 때 0.059, x=0.75일 때 0.054를 나타내었다. La의 양에 따른 유전 손실의 변화는 유전상수와 같은 경향을 나타내었는데, 이는 결정화도가 높아짐에 따라 박막내부에 생긴 결핍(vacancy), 이동전하(movable ion)와 같은 결함들이 유전손실로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

그림 5는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂박막의 조성(x=0.65~x=0.75)에 따른 정전용량-인가전압(C-V, capacitance-voltage)특성의 변화를 나타낸 것이다. La의 조성에 따라 차이는 있으나 모든 조성에서 전형적인 강유전체에서 관찰되는 비선형적인 나비모양(nonlinear butterfly

shape)을 보이고 있다. 강유전체의 C-V곡선에서 최대정전용량(Cmax)와 최소정전용량(Cmin)의 차이는 분역벽 이동(domain wall motion)이 강유전 분극 값(ferroelectric polarization)에 기여하는 정도를 의미하며 x=0.70에서 가장 큰 차이를 나타내고 있다. 그리고 그림 4에서 나타난 것과 마찬가지로 유전상수가 가장 높은 x=0.70에서 가장 높은 capacitance값을 나타내었다.

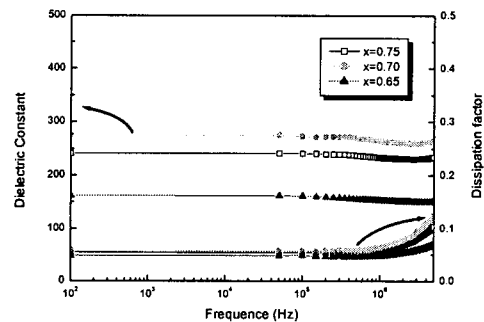


그림 4. 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂ 박막의 조성에 따른 정전용량 및 주파수 특성

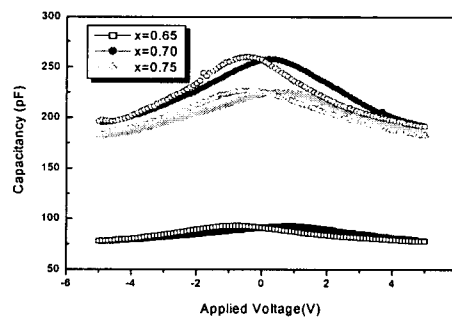


그림 5. 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂박막의 조성에 따른 P-E이력곡선

그림 6은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂박막의 조성(x=0.65~x=0.75)에 따른 분극-전기장 이력곡선(ferroelectric polarization-electric field hysteresis loops)을 나타내었다. 조성에 따른 2Pr값과 2Ec값은 각각 x=0.65일 때 13.39 μC/cm², 116.7kV/cm, x=0.70일 때 32.4 μC/cm², 119.9kV/cm, x=0.65일 때 31.3 μC/cm², 117.2kV/cm

를 나타내었다. 그림 4와 그림 5에서 나타난 것과 마찬가지로 $x=0.70$ 에서 가장 우수한 2Pr값을 얻을 수 있었다. 이는 그림 1과 그림 2에서 나타내었듯이 결정성의 향상에 기인한 높은 유전 상수에 의한 것으로 사료된다.

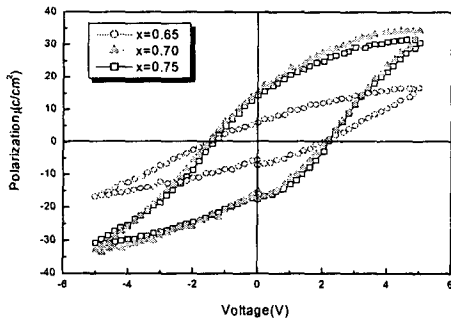


그림 6. 650°C에서 1시간 열처리한 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 조성에 따른 P-E이력곡선

그림 7은 전기적 특성이 가장 우수하다고 생각되는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 증착하고, 650°C에서 1시간 열처리한 $\text{Bi}_{3.30}\text{La}_{0.70}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 5V bipolar voltage bias하에서 비휘발성 분극(non-volatile polarization)의 변화를 측정하여 나타내었다. 그림 7에서 볼 수 있는 것처럼 4.8×10^{10} cycle까지 비휘발성 분극이 감소하지 않은 우수한 피로 특성(Fatigue characteristics)을 보이고 있다.

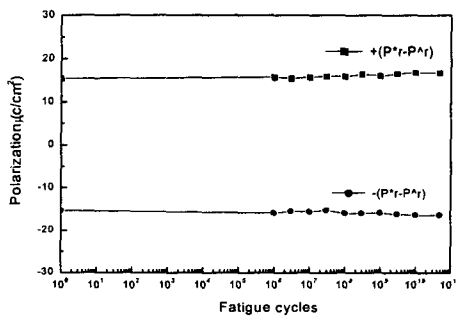


그림 7. 650°C에서 1시간 열처리한 $\text{Bi}_{3.30}\text{La}_{0.70}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 fatigue특성

4. 결론

MOD법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si기판에 스펀코팅하고 650°C에서 1시간 동안 열처리하여 약3000Å 두

께의 다양한 조성의 BLT박막을 제조하였다. 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막은 조성($x=0.65 \sim x=0.75$)에 따라 다소 차이는 있으나 X-선 상대 회절 강도와 SEM사진상에서 나타난 것처럼 650°C에서 결정화가 이루어 졌으며, $x=0.70$ 에서 가장 우수한 결정성을 나타냈다.
2. Pt/Ti/SiO₂/Si기판 위에 증착한 후 650°C에서 열처리한 서로 다른 조성의 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.65 \sim x=0.75$) 박막들 중에서 La이 0.70 박막에서 가장 우수한 강유전 특성을 얻을 수 있었으며 유전상수와 손실계수는 각각 272.54, 0.059이었고, 2Pr값과 2Ec값은 $\pm 5\text{V}$ 의 범위에서 각각 $32.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $119.9 \text{kV}/\text{cm}$ 얻었다.
3. Pt/Ti/SiO₂/Si기판 위에 증착한 후 650°C에서 열처리한 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.70$) 박막에서 4.8×10^{10} switching cycle까지 fatigue가 관찰되지 않았다. 이상의 결과들로부터 BLT전구체 용액의 조성비가 박막의 결정화, 미세구조, 전기 및 강유전 특성에 상당한 영향을 미치고 있어 FRAM 응용에 중요한 요소임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Bo-Ping ZHANG, Takashi II JIMA, Gang HE, Norio SANADA, "Preparation and Ferroelectric Properties of PZT Thin Films Using a Chemical Solution Deposition Process", Journal of the Ceramic Society of Japan, V109 N.4, pp299-304, 2001.
- [2] Lee HN, Senz S, Zakharov ND, Harnagea C, Pignolet A, Hesse D, Gosele U, "Groth and characterization of non-c-oriented epitaxial ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ films on buffered Si(100)", Applied Physics Letters, V.77 N.20, 16권 1호, pp273-278, 1997.
- [3] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-voltage memories", Nature, V401, pp682-684, 1999.
- [4] Uong Chon, Gyu-Chul Yi, Hyun M. Jang, "Fatigue-free behavior highly oriented $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) by metalorganic solution decomposition", Applied Physics Letters, V78 N.5, pp658-660, 2001.