

(Bi,Lu)Ti₃O₁₂ 강유전체 박막의 특성 연구

황선환 · 노준서 · 장호정
단국대학교 전자공학과

Abstract

졸-겔법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 Bi_{3.7}Lu_{0.75}Ti₃O₁₂(BLT) 강유전체 박막을 형성하였다. As-coated BLT 박막은 600°C의 후속 열처리온도에서 결정화 되었으며 전형적인 Bi 층상 페롭스카이트 결정구조를 나타내었다. 또한 후속 열처리온도를 증가함에 따라 결정성이 향상되었다. 700°C의 온도에서 후속 열처리된 BLT 박막의 비유전상수(ϵ_r)와 유전손실($\tan\delta$)은 5KHz 주파수에서 약 402와 0.04를 각각 나타내었다. 800°C에서 후속 열처리된 BLT박막의 경우 5V의 인가 전압에서 잔류분극 2Pr($\text{Pr}^+ - \text{Pr}^-$)값은 약 32.5 $\mu\text{C}/\text{Cm}^2$ 을 나타내었다.

1. Introduction

강유전체 박막은 DRAM(dynamic random access memory)와 NVFeRAM(nonvolatile ferroelectric random access memory)등에 이용되어지고 있다. NVFeRAM의 경우 비휘발성이라는 특징외에 고속동작, 대용량의 정보저장 및 설계의 용이성 등의 장점을 가지고 있으며, 가용범위가 넓어서 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻²⁾ NVFeRAM은 그 동작원리에 따라 크게 FeRAM(1T1C)과 MFIS FET(1T)으로 나눌수 있다. 비휘발성 메모리용 강유전체 박막의 형성 방법은 주로 물리적 증착 방법인 RF magnetron sputtering, PLD 등과 화학적 증착 방법인 MOD, 졸-겔법, MOCVD등에 의해 이루어지고 있다.³⁻⁷⁾ 이러한 다양한 박막 제조 기술중에서, 졸-겔법은 양질의 박막을 값싸고, 쉽게 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 많은 반도체 제작 기술에도 응용 되어지고 있다. 특히 BLT는 NVFeRAM에 응용할수 있는 유망한 물질로서 커다란 관심을 모으고 있다.

본 연구에서는 BLT 강유전체 박막을 졸-겔법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판구조 위에 형성하였으며 제작된 BLT 강유전체 박막에 대해 결정학적·전기적 특성을 조사하였다.

2. Experimental Procedure

BLT 박막을 졸-겔법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 형성하였다. BLT 졸겔 용액은 lanthanum acetate, bismuth 2-ethylhexanoate 및 titanium isopropoxide에 MEOH용액을 첨가하여 합성하였다. BLT박막은 졸-겔 용액을 이용하여 spin coating 방법으로 약 100nm두께로 형성하였다. 열처리 온도에 따른 BLT박막의 결정성 변화를 살펴보기 위해 고온로 장치에서 600°C~800°C의 온도 범위로 대기중에서 30분 동안 후속 열처리를 실시하였다. BLT 강유전체 박막의 후속 열처리 온도에 따른 결정학적 특성 변화를 알아보기 위하여 XRD(X-ray diffractometer) 분석을 실시하였다. 박막의 표면 및 단면 형상은 SEM(scanning electron microscopy)과 AFM (atomic force microscopy)을 통하여 관찰하였다. BLT 박막과 Pt 사이의 계면 반응 및 박막 깊이에 따른 원소의 분포 및 조성을 알아 보기 위해 AES(auger electron spectroscopy) 분석과 WDS(wave dispersive spectrometer) 분석을 실시하였다. BLT 박막의 전기적 특성은 HP4145B 와 HP4149A 를 이용하여 측정하였다. 박막 커패시터의 P-E 이력곡선 및 피로특성은 RT66A 장치를 이용하였다.

3. Results and Discussion

그림 1은 as-coated 박막과 700°C, 750°C 및 800°C의 온도에서 후속 열처리된 BLT 박막의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. BLT 강유전체 박막은 전형적인 Bi 층상 페롭스카이트 구조를 나타내었다. As-coated 박막에서도 부분적인 결정화가 이루어진 것은 450°C의 온도에서 RTA (rapid thermal annealing) 예비 열처리에 의한 결과로 판단된다.

그림 2은 as-coated 박막과 800°C의 온도에서 후속 열처리된 BLT 박막 시료에 대한 AES depth profiles를 보여준다. AES 분석을 통하여 BLT 박막과 Pt 하부전극 사이에 상호반응 없이 비교적 안정된 막을 형성하고 있음을 확인 할 수 있었다.

그림 3은 as-coated 박막과 600°C, 700°C 및 800°C의 온도에서 후속 열처리된 BLT 박막에 대한 SEM 표면 형상을 보여주고 있다. 표면형상을 관찰한 결과 as-coated 박막은 비교적 매끈한 표면 형상을 나타내었다. 후속 열처리 온도를 증가시킴에 따라서 결정 크기가 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 4은 as-coated 박막과 800°C의 온도에서 후속 열처리된 BLT 박막에 대한 SEM 단면 형상을 보여주고 있다. 800°C의 온도에서 후속 열처리된 BLT 박막의 경우 박막 두께는 약 1000Å으로 나타났다.

그림 5은 as-coated 박막과 600°C 및 700°C의 온도에서 후속 열처리된 BLT 박막의 주파수 변화에 따른 비유전상수(ϵ_r)와 유전손실($\tan\delta$)의 변화를 나타내고 있다. As-coated BLT 박막의 비유전상수는 약 300이었으며, 700°C로 후속 열처리 온도를 증가시킴에 따라 약 400으로 증가하였다. 후속 열처리 온도를 증가 시킴에 따라 비유전상수가 증가하는 것은 결정 크기의 증가와 결정 경계층의 감소에 의한 것으로 판단된다. 유전손실은 주파수를 500kHz로 증가시킴에 따라 후속 열처리 온도에 상관없이 약 0.002로 크게 감소하였다.

그림 6은 as-coated BLT 박막과 700°C, 750°C 및 800°C의 온도로 후속 열처리된 박막의 P-E 이력곡선을 나타내고 있다. As-coated된 박막의 경우 상유전체에 가까운 이력특성을 나타내고 있으며, 후속 열처리한 박막의 경우 강유전체에서 보여지는 전형적인 이력특성을 나타내었다. 열처리 온도를 700°C에서 800°C로 증가시킴에 따라 잔류분극($2Pr=Pr'+Pr$)은 약 $20.1 \mu\text{C}/\text{Cm}^2$ 에서 약 $32.5 \mu\text{C}/\text{Cm}^2$ 로 크게 증가하였다. 열처리 온도를 증가 시킴에 따라 잔류분극이 증가 하는 것은 XRD 분석 결과로부터 알 수 있듯이 결정성이 개선되었기 때문이라 사료된다.

IV. CONCLUSIONS

$\text{Bi}_{3.7}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 강유전체 박막을 졸-겔법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판구조 위에 형성하였다. 600°C~800°C의 온도에서 후속 열처리한 BLT 박막은 전형적인 Bi층상 페롭스카이트 구조를 나타내었으며, 후속 열처리 온도를 증가시킴에 따라 결정성이 향상 되었다. 700°C의 온도에서 후속 열처리된 BLT 박막의 비유전상수(ϵ_r)와 유전손실($\tan\delta$)은 5kHz에서 약 402와 0.04을 각각 나타내었다. 800°C에서 후속 열처리한 박막의 경우 잔류분극($2Pr=Pr'+Pr$)은 약 $32.5 \mu\text{C}/\text{Cm}^2$ 의 값을 나타내었다.

References

- [1] B. A. Tuttle, Mater. Res. Bull. 12, 40(1987).
- [2] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, Science 246, 1400 (1989).
- [3] Y. Nakao, T. Nakamura, A. Kamisawa and H. Takasu, Integrated Ferroelectrics, 16 23

(1995).

[4] D. Wu, A. Li, H. Ling, T. Yu, Z. Liu and N. Ming, J. Appl. Phys. 87, 1975 (2000).

[5] M. Noda, H. Sugiyama and M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5432 (1999).

[6] N. Nukaga, K. Ishikawa and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5428 (1999).

[7] H. J. Chang, K. J. Suh, M. Y. Kim and G. K. chang, J. Korean Phys. Soc. 32 S1679 (1998).

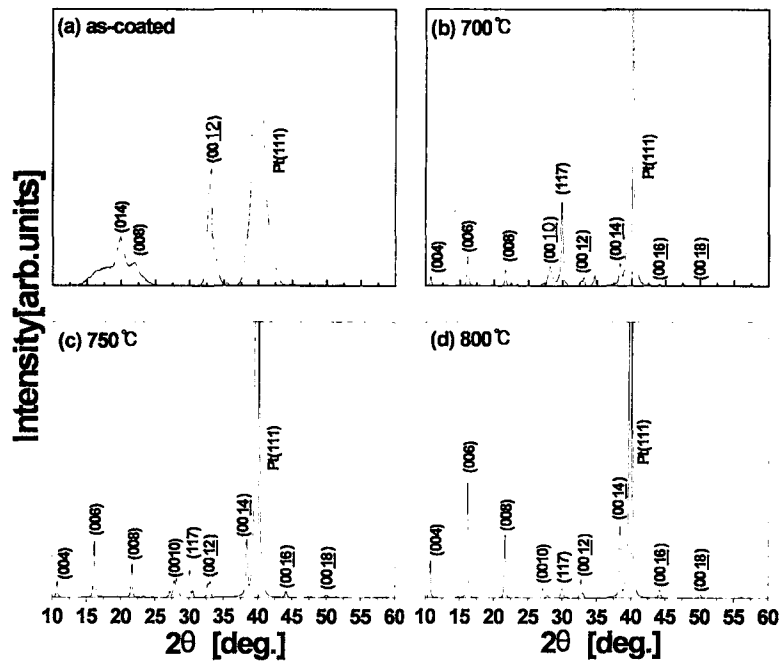


Fig. 1 XRD patterns of (a) the as-coated BLT films and the ones annealed at (b) 700°C (c) 750°C (d) 800°C.

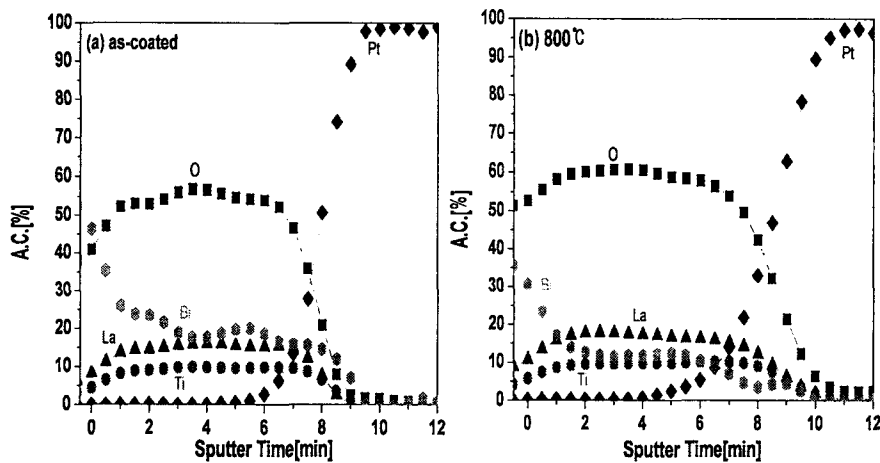


Fig. 2. AES depth profiles of the (a) as-coated BLT films and the film (b) annealed at 800°C.

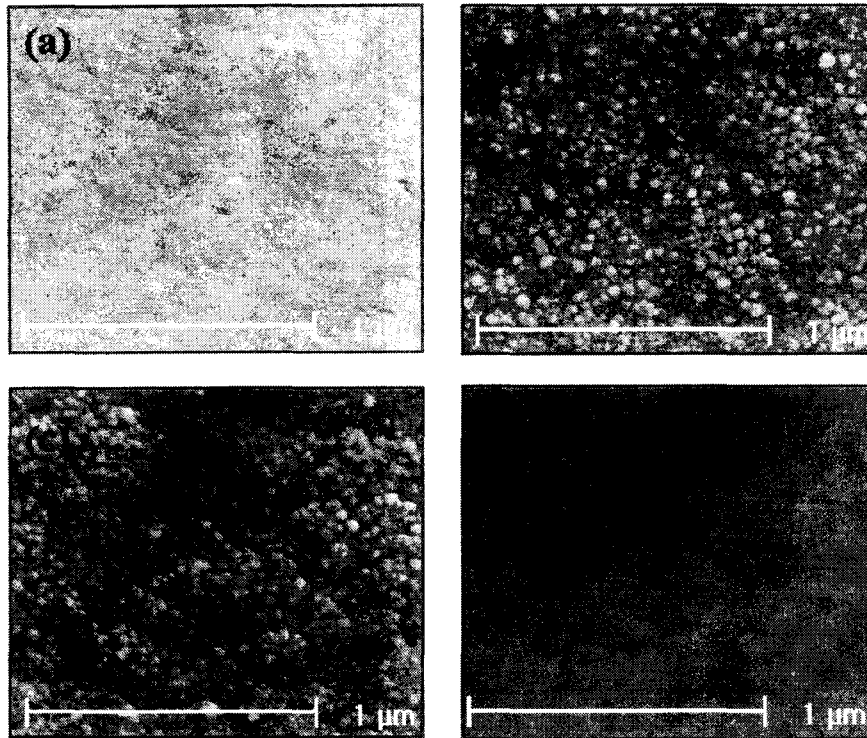


Fig. 3. SEM surfacial micrographs of (a) the as-coated BLT films and ones annealed at (b) 600°C (c) 700°C and (d) 800°C.

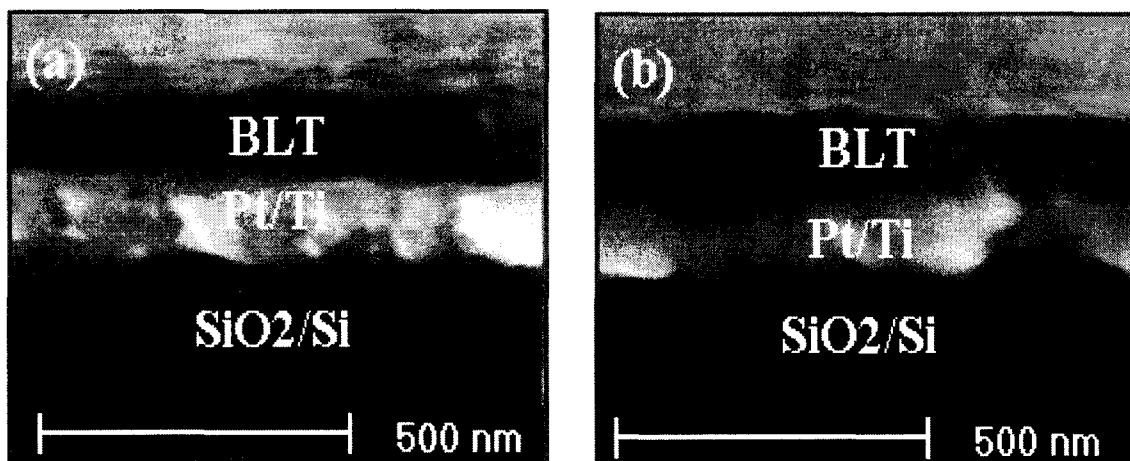


Fig. 4. SEM cross-sectional micrographs of the (a) as-coated BLT film and (b) the annealed at 800°C.

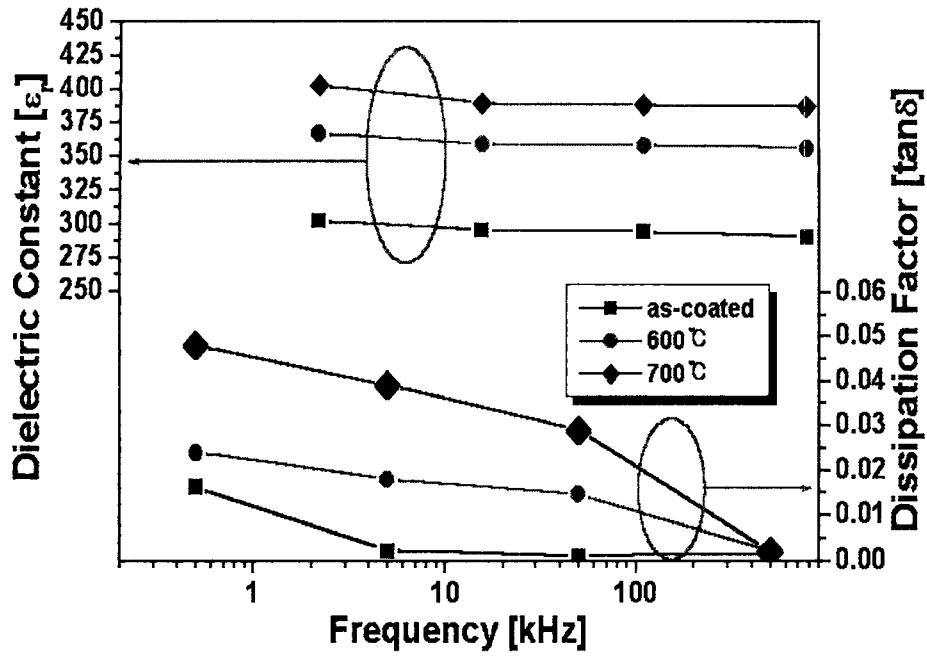


Fig. 5. Dielectric constants (ϵ_r) and dissipation factor ($\tan \delta$) of the BLT films as a function of frequency.

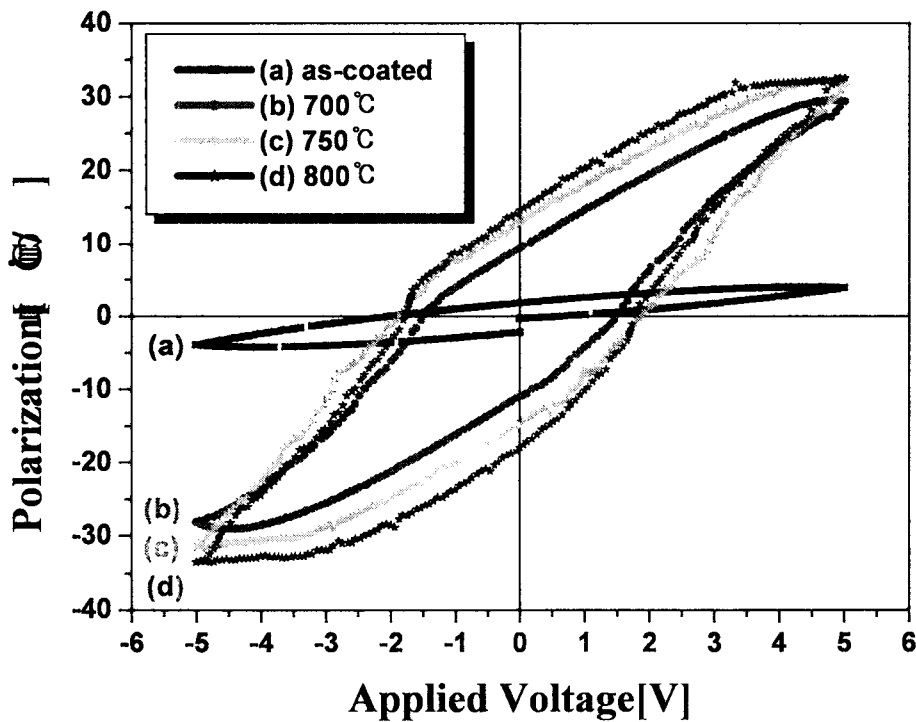


Fig. 6. P-E hysteresis loops of (a) the as-coated BLT films and the annealed at (b) 700 °C (c) 750 °C and (d) 800 °C.