

# 졸-겔법에 의한 (Bi,La)Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 강유전체 박막의 형성과 특성연구

## (Preparation and Properties of (Bi,La)Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method)

황선환, 이승태, 장호정, 장영철 \*

단국대학교 전자컴퓨터학부

\* 한국기술교육대학교 메카트로닉스공학과

### Abstract

Bi<sub>3.3</sub>La<sub>0.7</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BLT) 강유전체 박막을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 졸-겔법 (sol-gel method) 으로 스펀코팅하여 Metal-Ferroelectric-Metal(MFM) 구조의 커패시터를 형성하였다. BLT 박막의 결정성은 후속열처리 온도가 증가할수록 향상되었으며 R<sub>rms</sub>값은 as-coated된 BLT 박막의 경우 3.8Å를 나타내었으나 열처리 온도를 700°C로 증가한 경우 12.9Å으로 거칠은 표면형상으로 변화되었다. 650°C로 열처리된 BLT 박막의 잔류분극 2Pr (±(P\* - P̄))값은 5V 인가전압에서 약 29.1 μC/cm<sup>2</sup>을 나타내었다. 또한 10<sup>10</sup> 스위칭 cycles 까지 분극 스위칭을 반복한 후에도 뚜렷한 잔류분극의 변화를 발견할 수 없어서 우수한 피로특성을 나타내었다. 3V 전압에서 BLT 박막의 누설전류는 약 2.2 × 10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>를 나타내었다.

### 1. Introduction

강유전체 박막의 분극반전과 이력특성(hysteresis)을 이용한 비휘발성 메모리인 FRAM (ferroelectric random access memory)은 고집적도, 고속구동, 저소비 전력화를 실현할 수 있는 이상적인 메모리로 기대되고 있으며 국내외에서 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>1-2)</sup>

FRAM은 기존 DRAM(dynamic random access memory)에서 기억소자에 쓰이는 커패시터용 재료로 실리콘 산화막이 아닌 강유전체 산화물 박막을 사용한 것으로, 이 강유전체 산화물 박막에 전기장을 가했다가 전기장을 제거하면 잔류분극이 계속 남아있는 성질을 이용하여 비휘발성 기억소자로서 응용하게 된다. 이러한 FRAM은 빠른 동작속도와 저전압동작 등의 DRAM이 지니고 있는 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라, 전원을 끊은 후에도 정보를 기억할 수 있는 비휘발성 메모리로서의 장점 또한 갖고 있다. FRAM의 커패시터로서 주로 연구되어지고 있는 물질로서는 Bi 층상의 페롭스카이트 구조를 가진 (Bi,La)Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BLT)가 낮은 공정온도와 우수한 피로특성 등으로 인해 유망한 물질로서 관심을 모으고 있다.<sup>3-7)</sup>

본 연구에서는 BLT 강유전체 박막을 졸-겔법으로 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조위에 형성하였으며, 제작된 BLT 박막에 대해 결정학적·전기적 특성을 조사하였다.

### 2. Experimental Procedure

일반적인 졸-겔 스펀코팅법으로 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 BLT 박막을 형성하였다. 열처리 온도에 따른 BLT박막의 결정성 변화를 살펴보기 위해 고온로 장치에서 650°C와 700°C 온도로 30분간 산소 분위기에서 열처리하였다. 열처리가 끝난 BLT 박막시료는 전기적 특성을 측정하기 위하여 DC magnetron sputtering에서 metal shadow mask를 사용하여 Pt 상부전극을 증착하였다. Pt 상부전극과 BLT 박막간의 ohmic contact를 향상시키기 위하여 N<sub>2</sub> 분위기의 고온로에서 470°C 온도로 10분간 열처리를 실시하였다. BLT 강유전체 박막의 열처리 온도에 따른 표면 형상은 AFM (atomic force microscopy)을 통하여 관찰하였다. 박막의 조성을 알아보기 위해서 EPMA (electron probe microanalyzer) 분석을 하였다. 박막 커패시터의 누설전류를 측정하기 위하여

HP4155B를 이용하였으며, P-E 이력곡선 및 피로특성을 측정하기 위하여 Precision Ferroelectric Test Systems을 각각 이용하였다.

Table 1. The atomic molar ratio dependences of BLT films on the annealing temperatures.

Annealing temp(°C)	Atomic molar ratio		
	Bi	La	Ti
As-coated	3.31	0.68	3.01
650°C	3.14	0.71	3.11
700°C	3.06	0.67	3.19

### 3. Results and discussion

BLT 박막의 원자 몰비를 조사하기 위해서 EPMA 분석을 실시하였다. Table 1은 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 몰비 (molar ratio)를 나타내었다. As-coated된 BLT 박막은  $\text{Bi}_{3.3}\text{La}_{0.7}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 몰비를 나타내었으나 700°C로 열처리된 박막의 경우 Bi 성분의 몰비가 3.06으로 감소하여 Bi 성분이 고온열처리에 의해 휘발되었음을 알 수 있었다.

그림 1은 as-coated된 BLT 박막과 650°C 및 700°C로 열처리된 박막의 AFM 표면형상을 보여주고 있다. As-coated된 BLT 박막의 표면 거칠기를 나타내는  $R_{\text{rms}}$  값은 3.82Å으로 비교적 평탄한 표면형상을 나타내었으나 700°C의 온도로 열처리된 BLT 박막의  $R_{\text{rms}}$  값은 12.9Å으로 표면이 다소 거칠어 지는 경향을 보여주었다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 X선 회절곡선 (XRD) 분석을 통해 결정성이 향상되었으며 동시에 결정립의 성장으로 인해 표면형상이 거칠어지는 것으로 판단된다.

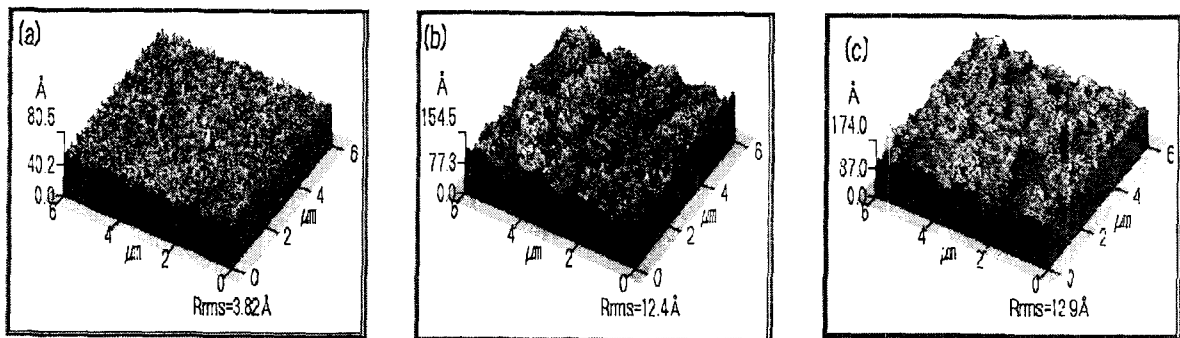


Fig. 1. AFM images of (a) the as-coated BLT films and the ones annealed at (b) 650 °C and (c) 700 °C.

그림 2는 650°C 및 700°C의 온도로 후속 열처리된 BLT 박막의 인가전압에 따른 누설전류 곡선을 보여주고 있다. 3V의 인가전압에서 650°C 온도로 열처리된 박막의 누설전류는 약  $2.2 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ 이었으며, 700°C로 열처리된 시료의 경우 누설전류가 약  $1.6 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 으로 증가하였다. 이러한 원인은 고온 열처리시 Bi 성분의 휘발에 의한 치밀하지 못한 박막구조가 누설전류 증가에 기여하는 것으로 판단된다.

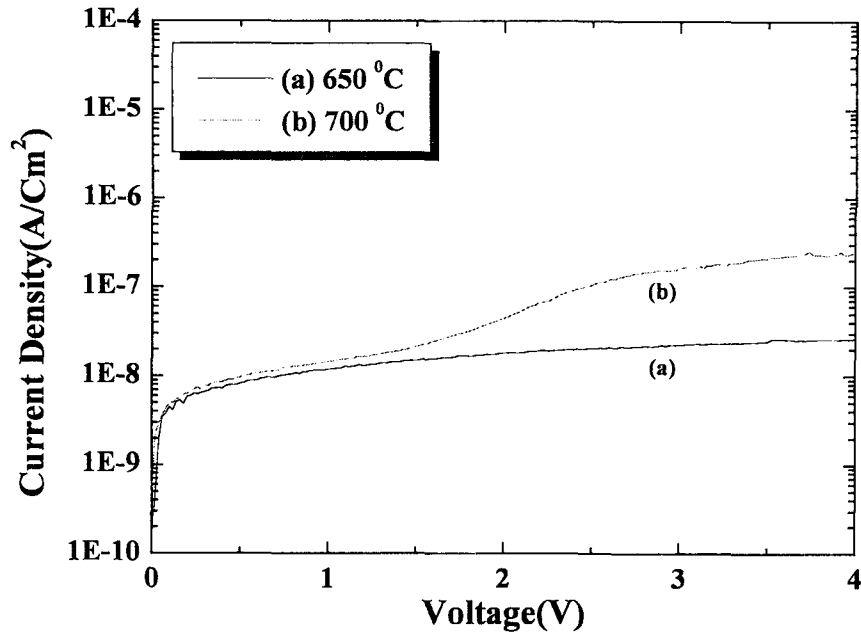


Fig. 2. Current-voltage curves of the BLT films annealed at (a)  $650^\circ\text{C}$  and (b)  $750^\circ\text{C}$  as a function of the applied voltage.

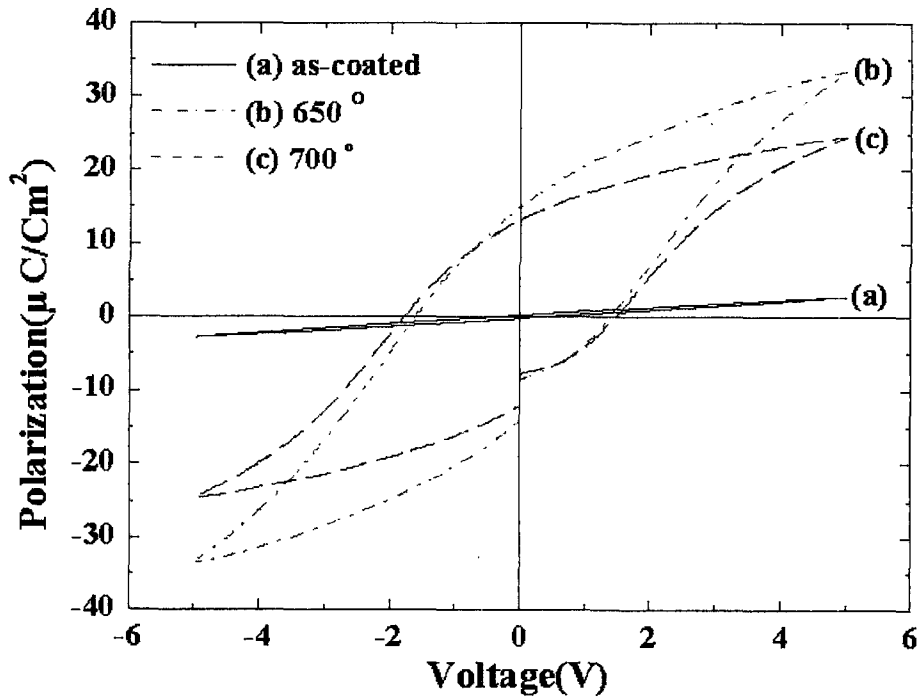


Fig. 3. P-E hysteresis loops of (a) the as-coated BLT films and the ones annealed at (b)  $650^\circ\text{C}$  and (c)  $700^\circ\text{C}$ .

그림 3은 as-coated된 박막과 650°C 및 700°C로 열처리된 BLT 박막의 인가전압에 따른 분극의 변화를 보여주고 있다. As-coated된 박막의 경우 상유전체 (paraelectric)에 가까운 이력특성을 나타내고 있으며, 650°C로 열처리된 박막의 경우 잔류분극 ( $2Pr=Pr^- - Pr^+$ ) 값은 약  $29.3 \mu C/cm^2$ 으로 비교적 큰 잔류분극값이 얻어졌다. 또한 5V 인가전압에서 항전계 (coercive field)는  $73.6 kV/cm$  이었다. 잔류분극과 포화분극의 비 ( $Pr/Ps$ )를 나타내는 분극포화도의 경우 650°C의 시료에서 약 0.45, 700°C에서 열처리된 박막시료의 경우 약 0.54로 증가하였다.

피로특성을 알아보기 위하여 500kHz,  $\pm 5V$ 의 톱니파 펄스를 인가하여  $10^{10}$  cycles 까지 반복인가 하면서 잔류분극의 변화를 알아보았다. 650°C에서 열처리된 BLT 박막의 경우  $10^{10}$  스위칭 cycle 후에도 약 85% 이상의 잔류분극이 남아 있어 우수한 피로특성을 보여주고 있음을 확인하였다.

#### 4. Conclusions

$Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ (BLT) 강유전체 박막을 졸-겔법으로 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판구조위에 형성하였으며, 650°C 및 700°C의 온도에서 열처리하여 결정화하였다.

XRD 및 AFM 분석을 통하여 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성이 향상되면서 결정립의 성장에 의해 표면형상이 거칠어짐을 확인할 수 있었다. 650°C에서 열처리된 박막의 경우 누설전류는 약  $2.2 \times 10^{-8} A/cm^2$ 으로 비교적 작은 누설전류를 나타내었다. 650°C에서 열처리한 박막의 경우 잔류분극 ( $2Pr=Pr^+ + Pr^-$ )은 약  $29.5 \mu C/cm^2$ 의 값을 나타내었다. 분극 스위칭 cycles에 따른 잔류분극의 변화를 조사한 결과  $10^{10}$  cycles 까지 분극 스위칭을 반복한 후에도 우수한 피로 특성을 나타내었다.

#### Acknowledgments

This work was supported by the grant No. R02-2000-00248 from the Korea Science and Engineering Foundation.

#### 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).