

## 고분해능 전자현미경법을 이용한 (Bi, La)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 박막의 결정학적 특성 평가

이덕원, 양준모, 이태권, 이주희, 백태선, 이순영  
(주)하이닉스반도체 메모리연구소

### 1. 서론

강유전체 RAM (ferroelectric random access memory, 이하 FeRAM) 소자는 강유전체 물질의 잔류분극 특성을 이용한 소자로 비휘발성, 저전력 동작, 고속 읽기/쓰기, 내성 등의 우수한 특징 때문에 이상적인 메모리 소자로 인식되고 있다[1, 2].

FeRAM 공정개발에서는 페로브스카이트 (perovskite) 구조의 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (이하 PZT)와 Bi 층상구조의 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (이하 SBT)가 주로 사용되고 있으나, 최근에는 Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (이하 BLT) (사방정계구조, 공간군: C<sub>4v</sub> 65)가 새로운 강유전체 물질로서 주목 받고 있다[3]. BLT는 BTO 박막의 피로 특성을 향상시키기 위해 Bi의 위치에 일정량의 La를 주입함으로써 형성되는 것으로서, Bi와 치환되는 La의 점유위치에 대해서는 BLT의 원자모델 해석을 통해 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조의 A 자리에 La이 일부 존재할 가능성이 매우 크다고 보고되었다 [3]. 그러나, BLT 박막의 상세한 미세구조 평가와 Bi와 치환되는 La 원자의 점유 위치에 대한 실험적인 관찰에 대해서는 아직 정밀하게 수행되지 않았다.

본 연구에서는 고분해능 투과전자현미경법 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)과 전계방사형 주사투과전자현미경 (field-emission scanning transmission electron microscope, FE-STEM)을 이용한 고분해능 Z 콘트라스트 기법 (high-resolution Z-contrast technique)을 이용하여 BLT 박막의 결정학적 특성을 원자 스케일에서 평가하였다. 특히, Z 콘트라스트상은 고각 산란된 탄성전자를 선택적으로 검출하여 결상한 비간섭상으로서 원자번호의 제곱에 비례한 콘트라스트를 얻을 수 있어 Bi 및 La 원자배열의 직관적인 해석을 위해 도입하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에 이용된 BLT박막시료는 spin-coating방법으로 제조되었으며, 시료의 구조는 아래와 같다.

\* Sample structure : Si /SiO<sub>x</sub>(100nm)/Ir(100nm)/IrO<sub>2</sub>(10nm)/Pt(150nm)/BLT(100nm)/RTP split

TEM 관찰용 시료는 Si 기판의 [110] 방향이 관찰되도록 절단하여 기계적인 연마 후에 일반적인 ion milling법에 의해 제조하였다. HRTEM상의 관찰은 JEM-2010UHR TEM을 이용하였

으며, HR-HAADF STEM상의 관찰은 JEM-3000F FE-TEM을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

RTP 온도에 따른 결정학적 특성을 평가하기 위하여 BLT 박막의 TEM분석을 실시하였다. 475°C에서 RTP처리한 시료(Fig. 1(a))에서는 50~100nm의 크기를 갖는 BLT 미세결정이 관찰되고 있다. RTP 처리 675°C까지는 초기 amorphous 상태에서의 결정화가 매우 낮은 것으로 보이며, 725°C 이후부터 (006), (008), (0014)면의 층상구조가 나타나고 있다. RTP 825°C에서는 더 성숙한 *c*축 층상구조가 형성된 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fig. 1에 대응하는 XRD결과로서 RTP온도 증가에 따라서 결정화와 *c*축 우선 배향성이 TEM 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 3(a)는 [010] 방향의 BLT 원자모델이다 (원자모델에서 알 수 있는 것처럼 La 원자는 Bi 원자의 일부와 치환하여 존재한다는 모델). Fig. 3(b), (c)는 HAADF-STEM상으로서, BLT 원자모델과 고분해능 *Z* 콘트라스트상과의 대응을 나타내었다. *Z* 콘트라스트상에서 흰 점으로 보이는 위치는 중원소인 Bi 원자 위치에 잘 대응하고 있다. 그리고, Fig. 3(c)에서 화살표로 표시한 원자열은 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조의 A자리로서, HAADF상의 강도 해석으로부터 La 이 일부 치환된 것으로 평가되었다. 이 결과는 기 보고된 원자모델(Fig. 3(a))과 부합되는 결과이다. 복잡한 회절 콘트라스트 때문에 더 정밀한 해석은 어렵지만, 고분해능 *Z* 콘트라스트상으로부터 BLT (00*c*) 원자면의 직관적인 해석이 가능하였다.

### 4. 결론

고분해능 전자현미경법에 의해 BLT 박막의 결정학적 특성을 원자 스케일에서 평가한 결과는 다음과 같이 정리될 수 있다.

1. RTP 온도의 증가에 따라서 BLT (00*c*) 면의 우선 배향성과 결정화도가 증가하였다.
2. 고분해능 *Z* 콘트라스트상과 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 원자모델과의 비교에 의해 Bi 원자의 강도가 원자면에 따라서 차이를 보이고 있는 것이 확인되었고, ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조의 A자리에서 Bi 원자가 La 원자로 치환되었기 때문이라고 해석되었다.
3. HRTEM과 고분해능 *Z* 콘트라스트 기법의 연계분석은 복잡한 원자면 주기의 해석 시 매우 유용하다는 것을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. J.T. Evans and R. Womack, IEEE J. Solid-State Circuits, **23**, 171 (1988).
2. J.F. Scott and C.A.P. Araujo, Science, **246**, 1400 (1989).
3. B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee and W. Jo, Nature, **401**, 682 (1999).

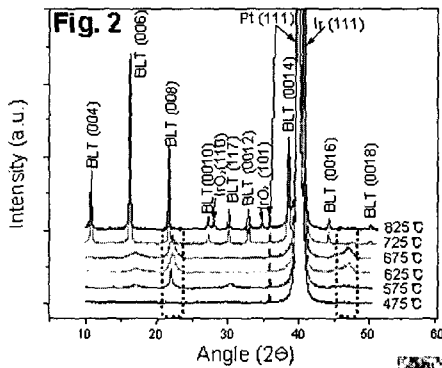
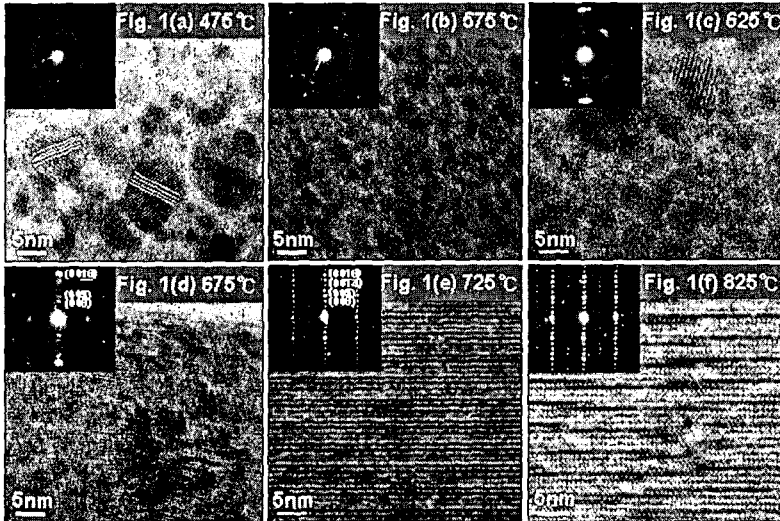


Fig. 1 SAD pattern and HRTEM image of BLT films with RTP.

Fig. 2 XRD  $\theta/2\theta$  spectra of BLT films with RTP.

Fig. 3 (a) BLT atomic model projected to the [010] direction. (b) and (c) Matches of the high-resolution Z-contrast images and the atomic model.

Fig. 3(a)

