

비휘발성 메모리 소자응용을 위한 과잉 Bi 첨가에 따른 BLT 박막의 강유전 특성

Ferroelectric Properties of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ Thin Films with Excess Bi Contents for Non-Volatile Memory Device Application

김경태*, 김창일*, 강동희**, 심일운**
(Kyoung-Tae Kim*, Chang-Il Kim*, Dong-Hee Kang**, and Il-Wun Shim**)

Abstract

The effect of excess Bi contents on the ferroelectric properties of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (BLT) thin films has been investigated. Bismuth lanthanum titanate thin films with excess Bi contents were prepared onto Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by metalorganic decomposition (MOD) technique. The structure and morphology of the films were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM), respectively. From the XRD analysis, BLT thin films show polycrystalline structure and the layered-perovskite phase was obtained over 10% excess of Bi contents. As a result of ferroelectric characteristics related to the Bi content of the BLT thin film, the remanent polarization and dielectric constant decreased with increasing over Bi content of 10 % excess. The BLT film with Bi content of 10 % excess was measured to have a dielectric constant of 326 and dielectric loss of 0.024. The BLT thin films showed little polarization fatigue test up to 3.5×10⁹ bipolar switching cycling.

Key Words : BLT, FRAM, Thin Film, Ferroelectric, MOD

1. 서 론

최근 전원의 공급이 없어도 테이터의 손상이 없는 비휘발성 메모리로서 FRAM (ferroelectric random access memories) 소자가 주목받고 있다. 비휘발성 소자는 비휘발성 특성, 빠른 동작속도, 저전압 동작 등의 장점을 나타내고 있어 휴대용 정보통신기기, ID-card, 게임기, 가전제품 등의 다양한 용도로 이용 가능하다. 이러한 FRAM 소자의 커패시터로 연구되어지고 있는 물질은 강유전 특성을 가지고 있는 유전 물질이다[1,2]. 현재 비휘발성 강유전 메모리 소자의 응용은 PZT ((Pb,Zr)

TiO₃)계 강유전체 물질이 많이 연구 되어 왔다. 그러나 비휘발성 기억소자로 사용되기 위해서는 소자의 구동에 대한 논리상태 보존의 안정성이 요구된다. PZT 박막은 Pt 전극을 사용했을 경우 제품의 수명과 관련된 분극 피로(fatigue), imprint, retention 등의 저하가 발생하는 문제점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위해 산화물전극 (IrO₂, RuO₂)을 이용하여 피로 특성 등을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다[3]. 그러나 산화물 전극은 전기전도도가 낮고, RC 시정수가 높아지며, 이차 비 강유전상을 만드는 문제점이 있다. 최근, 이런 문제점을 해결하기 위해 비스무스계 층상 페로브스카이트 (Bi-layer structured perovskite) 구조를 가지는 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT), Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO)등이 연구가 활발히 진행되어지고 있다[4-7]. SBT 박막은 분극 피로가 거의 없는 강유전체이므로 FRAM 소자로서의 응용 가능성에 대해 많은 연구가 진행되고

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 흑석동 221번지,
Fax : 02-812-9651
E-mail : cikim@cau.ac.kr)

** : 중앙대학교 화학과
2002년 4월 25일 접수, 2002년 5월 18일 1차 심사완료
2002년 6월 12일 최종 심사완료

있으나, SBT 박막은 높은 공정온도 (750~850 °C)가 요구되어 메모리 소자 제조기술에 적용하기에는 부적합한 단점을 가지고 있다. BTO 박막은 열처리에 의한 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}$ 층 사이의 Bi 이온의 휘발로 인한 층상 구조의 불안정성으로 피로 특성을 나타내며, 잔류 분극량이 작다는 단점을 가지고 있다. 최근 분극 피로가 적고, 비교적 낮은 공정온도 650 °C에서도 증착이 가능하며, SBT 박막 보다 큰 잔류 분극값을 가지는 BTO의 Bi^{3+} 이온을 La^{3+} 이온으로 치환하는 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 박막에 대한 연구가 진행되고 있다[8-9]. 그러나 Bi는 박막 제조 과정에서 발생하는 결정화 열처리 시에 휘발하는 특성을 나타내어 Bi을 과잉 첨가해야 한다. 본 연구는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 과잉 Bi 함량에 따른 BLT 박막을 제조하여 박막의 구조 및 강유전 특성 등을 관찰하여 비휘발성 메모리 소자의 응용 가능성을 연구하고자 한다.

2. 실험

BLT 용액을 합성하기 위해서 CSD (chemical liquid deposition) 법의 일종인 MOD (metalorganic decomposition) 법을 이용하였다. 출발원료로 bismuth(III)-acetate [$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Bi}$], lanthanum-acetate hydrate(CH_3CO_2)₃La · xH₂O, titanium isopropoxide [$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$]₄]을 사용하였다. bismuth(III) acetate와 lanthanum acetate의 용매로는 acetic acid, titanium isopropoxide의 용매로는 ethylen glycol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 본 실험에서는 다른 첨가제나 촉매 없이 acetate를 용해시킬 수 있었다. 먼저, $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [x=0.75] 조성식에 따라 평량을 하였으며, Bi-acetate를 0~30 % 과잉 첨가하여 용액을 각각 제조하여 사용하였다. BLT 박막의 제조에 사용된 기판은 p형 (100) 실리콘 웨이퍼이며, 실리콘 웨이퍼 위에 Ti (50nm)와 Pt (150nm)를 스퍼터링법을 이용하여 같은 반응로 안에서 연속적으로 증착하여 제작하였다. BLT 용액을 스핀 코팅법을 이용하여 3500 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅한 후, 박막 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 hot plate를 이용하여 350 °C에서 수분간 건조하였으며, 이 과정을 수회 반복하여 건조과정에서 생길 수 있는 핀홀(pin hole)을 최소화하였다. 수회 코팅 및 건조된 BLT 박막은 박막의 치밀화와 결정화를 위해 전기로를 이용하여 급속열처리(rapid firing)방

법으로 대기압의 산소분위기에서 650 °C에서 1시간 동안 열처리하여 약 200 nm의 BLT 박막을 최종적으로 제작하였다. 강유전 특성 및 전기적 특성 분석을 위하여 열처리 공정을 거친 BLT 박막을 직경이 0.3 mm인 새도우 마스크를 이용하여 DC 스퍼터링 방법으로 백금을 증착하여 상부전극으로 사용하였다. 증착된 박막의 결정구조를 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD-Rigaku, RTP 300 RC)을 사용하였고, Bi 함량에 따른 BLT 박막의 표면 미세구조 및 박막 표면의 거칠기 및 굴곡 상태를 원자 탐침 현미경 (AFM)을 이용하여 관찰하였으며, BLT 박막내의 Bi 함량을 전자 현미경분석기 (EPMA)를 이용하여 측정하였으며, 박막 깊이에 따른 성분 원소의 분포와 계면에서의 각 원소의 분포 상태를 AES (Auger electron spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 전류-전압 특성은 HP 4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하여 측정하였다. BLT 박막의 유전상수 및 유전손실은 HP4192 impedance analyzer를 사용하였으며, 박막의 이력특성은 precision workstation (Radiant Technologies)을 사용하였다. 이력곡선은 각각의 박막을 1~10 V 인가 전압 하에서 관찰하였으며, 피로특성은 각각의 박막에 3.5×10^9 bipolar switching cycling을 인가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Bi 첨가량에 따른 BLT 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. BLT의 XRD 회절패턴은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 표준 분말 회절 데이터를 이용하여 분석하였다. Bi 과잉 함량이 0 %을 제외한 박막에서는 전형적인 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 나타내었고, Bi 과잉 함량이 0 % 이상인 박막의 회절패턴은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 회절 피크와 일치하는 결과를 통해 결정성장 상태를 확인하였다. Bi 과잉 함량이 10 % 이상에서 얻어진 BLT 박막은 다결정 형태로 성장함을 알 수 있었다. 그러나 Bi 과잉 함량이 0 %인 경우에는 Bi-층상 페로브스카이트 구조로의 전이가 일부 일어났지만, 완전하게는 일어나지 않았다. 이는 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 이루는 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}$ 구조의 변화에 의해 발생하여 박막 형성 초기에 충분한 씨앗층 역할을 하지 못하여 나타나는 것으로 판단된다. Bi 과잉 함량이 10 % 이상인 경우에는 XRD 회절패턴을 고찰하면 피크가 약간 증가하였다. 이는 박막 형성 초기에 충분한

한 씨앗층을 형성하여 Bi-층상 페로브스카이트상으로 상전이가 일어난 것으로 판단된다.

그림 2는 전자 현미경 분석기(EPMA)의 WDS (wave dispersive spectrometer) 방식을 사용하여 Bi 첨가량에 따른 BLT 박막의 Bi 함량을 나타내었다. 모든 BLT 박막의 다른 원소들 즉, La, Ti들

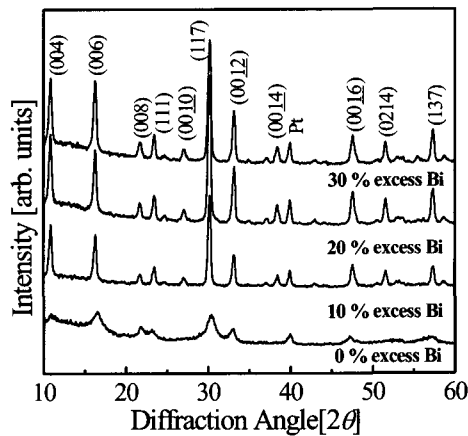


그림 1. Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 X선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BLT thin films with Bi excess contents.

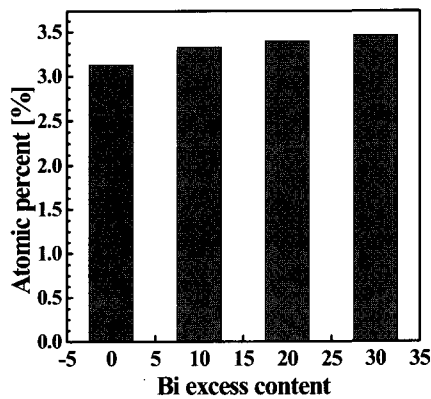


그림 2. Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 Bi 함량.

Fig. 2. Bi content of BLT thin films with Bi excess contents.

은 화학량론적으로 유사한 특성을 나타내었다. Bi 과잉 함량이 10 %인 경우에는 화학량론과 일치하는 경향을 나타내었으며, Bi 과잉 함량이 0 %인 경우에는 비화학량론적 특성을 나타내었다. 이는 급격한 열처리에 따른 Bi 원소의 휘발에 의한 것으로 판단되며, Bi 과잉 함량이 10 % 이상인 경우에는 과잉 Bi를 나타내었다. 이는 박막 내부에 BiO와 같은 이차상의 결함을 증가시키는 요인으로 작용하여 전기적 특성에 영향을 줄 것으로 판단된다.

그림 3은 Bi 첨가량에 따른 BLT 박막의 AFM 표면 사진을 나타내었다. Bi 과잉 함량이 10 %인 박막의 경우 150-200 nm의 평균 결정립 크기를 가지는 균열이 없고 치밀한 미세구조를 나타내었으며, Bi 과잉 함량이 0 %인 경우에는 그림 1 및 2에서 관찰하였듯이 Bi가 부족하여 결정립 성장이 억제된 거친 구조의 결정립 성장을 나타낸 것으로 사료된다. Bi 과잉 함량이 10 % 이상인 경우 편흔 및 기공 등이 관찰되어 박막 표면의 저하를 나타내는 것으로 관찰할 수 있다. 이와 같이 거친 결정립 및 기공들을 포함하고 있는 박막은 낮은 유전상수 및 잔류분극을 나타낼 것으로 예측할 수 있다.

그림 4는 Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 박막깊이에 따른 성분 원소분포와 계면에서의 각 원소의 분포 상태를 AES를 이용하여 분석한 결과이

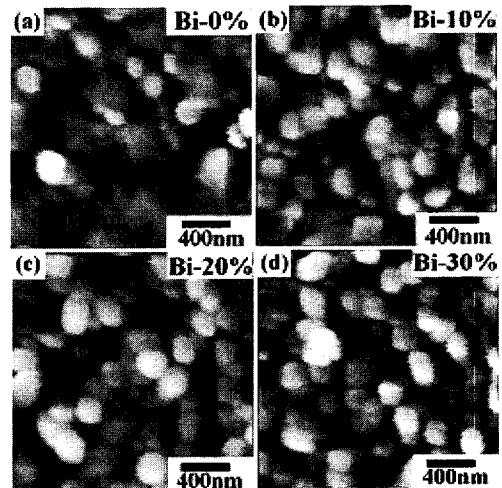


그림 3. Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 AFM 표면 사진.

Fig. 3. AFM surface of BLT thin films with Bi excess contents.

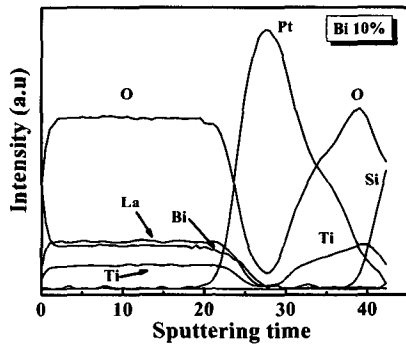
다. Bi 과잉 함량이 10 % 인 BLT 박막의 경우 박막 깊이에 따른 각 원소 성분이 일치하고 있으며, Bi 과잉 함량이 30 % 인 박막과 비교 하였을 때 Pt와 BLT 박막과의 계면이 더 두꺼운 것을 나타내었으며, Pt 층에서 Bi를 관찰할 수 있다. 이는 계면에서 Bi₂Pt 와 같은 이차상이 발생하여 저 유전율을 층으로 작용하여 낮은 유전상수 및 누설전류를 증가시키는 원인으로 될 것으로 판단된다.

Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 100 KHz에서 측정된 유전상수 및 유전손실을 그림 5에 나타내었다. Bi 과잉 함량이 10 %인 BLT 박막의 경우에 최대 유전상수 값을 나타내었으며, Bi 과잉 함량이

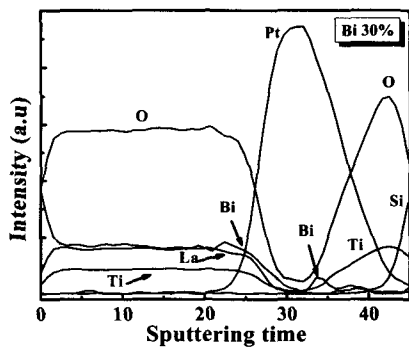
0 %, 20 % 및 30 %인 경우 XRD, AFM 표면사진 및 AES 조성분석에서 확인한 바와 같이 Bi 과잉 함량이 0 %인 경우 결정립의 억제에 의해 낮은 유전상수 값을 나타내었으며, Bi 과잉 함량이 10 % 이상의 경우 표면에 편흔 및 Bi₂Pt 와 같은 이차상이 생성되어 유전상수가 작은 값을 나타낸 것으로 판단된다. Bi 과잉 함량이 10%인 BLT 박막에서 유전상수 및 유전손실은 각각 326, 0.024의 양호한 특성을 얻었다.

그림 6은 Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 이력곡선을 나타낸 것이다. 이력곡선을 측정하기 위해 10 V를 인가하여 측정하였다. Bi 과잉 함량이 10 %인 BLT 박막의 경우 최대 잔류분극 값을 나타내었으며, Bi 과잉 함량이 10 % 이하 및 이상에서는 잔류분극이 낮은 값을 나타내었다. 이는 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 이루는 (Bi₂O₂)²⁺ 구조의 변화를 주어 낮은 값을 나타낸 것으로 판단된다.

그림 7은 Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 잔류분극 (Pr) 및 항전계 (Ec)를 나타낸 것이다. BLT 박막에 인가한 전압은 10 V에서 측정하였다. Bi 과잉 함량이 증가함에 잔류분극은 증가하고 Bi 과잉 함량이 10 %에서 최대값을 나타내었고, Bi 과잉 함량이 10 % 이상에서는 다시 감소하는 특성을 나타내었다. 항전계는 Bi 과잉 함량이 10 % 까지 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이며, 그 이상에서는 일정한 값을 나타내었다. 잔류분극 (Pr) 값은 피로 특성이 없는 층상 페로브스카이트형인 SBT 박막 (6~14 μC/cm²) [10,11] 보다 높은



(a) Bi excess 10 %



(b) Bi excess 30 %

그림 4. (a) Bi 과잉 10 % 와 (b) Bi 과잉 30 % 함량에 따른 BLT 박막의 AES depth profile.

Fig. 4. AES depth profile (a) Bi excess 10 % and (b) Bi excess 30 % contents of BLT thin films with Bi excess contents.

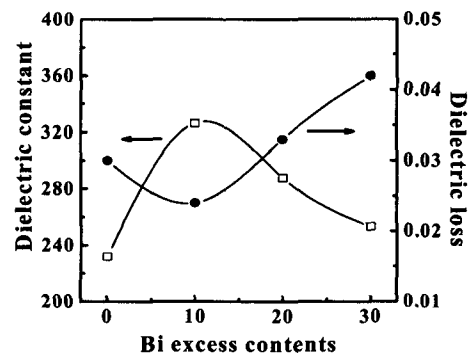


그림 5. Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss of BLT thin films with Bi excess contents.

값을 보였으며, Bi 과잉 함량이 10 %인 BLT 박막의 잔류분극 (Pr) 및 항전계 (Ec)값은 각각 $17.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $126 \text{ kV}/\text{cm}$ 이었다.

그림 8은 Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 인가전압에 따른 누설전류밀도를 나타낸 것이다. FRAM 커패시터로 요구되는 누설전류밀도는 $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 정도이다[13]. 인가전압 $160 \text{ kV}/\text{cm}$ 이하에서 누설전류밀도는 인가전압에 선형적으로 의존하는 오옴법칙 (ohmic law) 형태의 누설전류밀도 특성을 보이고 있으며, 그 이상에서는 비선형 I-V 곡선을 관찰할 수 있다. 이는 높은 저항 물질에 대한 전류

주입에 의한 공간전하 제한전도 특성 (space charge limited current) 이라고 판단된다[12]. 또한 Bi 과잉 함량이 30 %인 경우 높은 누설전류를 나타내었다. 이는 과잉 함량에 따른 이차상 및 계면층의 증가로 높은 누설전류 특성을 나타낸 것으로 사료된다.

그림 9는 Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 피로 특성은 BLT 박막에 $\pm 5 \text{ V}$, 펄스폭은 0.001 ms 의 펄스파를 3.5×10^9 회까지 인가하여 분극 값의 변화를 조사하였다. 그림 9에서와 같이 Bi 과잉 함량이 10 %인 경우 3.5×10^9 회까지 분극을 스위칭

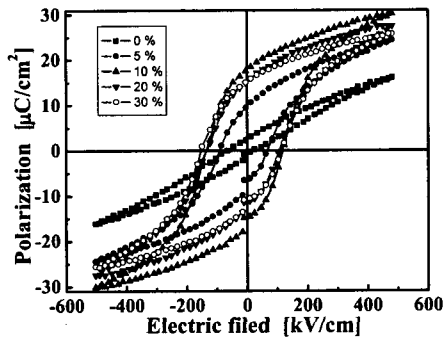


그림 6. Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 P-E 이력곡선.

Fig. 6. P-E Hysteresis of BLT thin films with Bi excess contents.

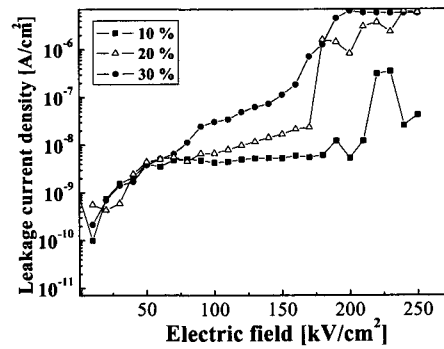


그림 8. Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 인가전압에 따른 누설전류밀도.

Fig. 8. Leakage current density with applied voltage for the BLT thin films of BLT thin films with Bi excess contents.

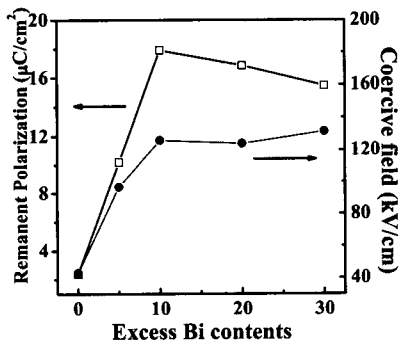


그림 7. 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 잔류분극 및 항전계.

Fig. 7. Remanent polarization and coercive voltage of BLT thin films with Bi excess contents.

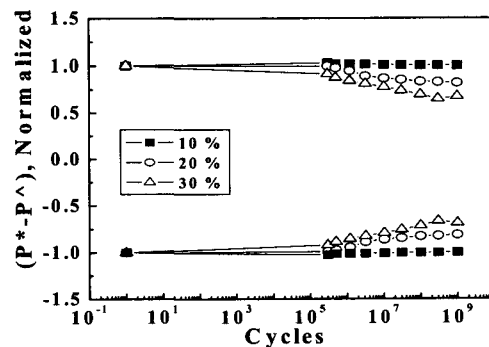


그림 9. Bi 과잉 함량에 BLT 박막의 피로특성.

Fig. 9. Fatigue properties of BLT thin with Bi excess contents.

하여도 분극 피로에 의한 분극량 감소 현상은 나타나지 않았다. 그러나 Bi 과잉 함량이 증가함에 따라 분극 피로에 의한 분극량 감소 현상이 발생하였다. 이는 과잉 첨가에 따른 이차상 및 격자 결합에 의해 나타난 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문은 MOD법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 다양한 Bi 함량에 따른 BLT 박막을 제작하였다. BLT 박막은 Bi 과잉 함량이 10 % 이상에서 결정화가 되었으며, XRD 분석 결과, 다결정 형태로 성장함을 확인할 수 있었다.

Bi 과잉 함량이 10 %인 경우에는 화학량론과 일치하는 경향을 나타내었으며, Bi 과잉 함량이 0 %, 20 % 및 30 %인 경우에는 비화학량론적 특성을 나타내었다. Bi 과잉 함량이 10 %인 BLT 박막의 경우 유전상수 및 유전손실은 326, 0.024 의 양호한 특성을 얻었다. AFM 분석결과 Bi 과잉 함량이 10 %인 박막의 경우 균열의 발생이 억제되고, 치밀한 미세 구조를 나타내었다.

잔류분극은 Bi 과잉 함량이 증가함에 따라 증가하고, Bi 과잉 함량이 10 %에서 최대값을 나타내었고, Bi 과잉 함량이 10% 이상에서는 다시 감소하는 특성을 나타내었다. Bi 과잉 함량이 10 %인 BLT박막의 잔류분극 (Pr) 및 항전계 (Ec)값은 각각 각각 17.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 126 kV/cm 이었다. 박막에 ± 5 V의 펄스파를 3.5×10^9 회까지 인가하여 피로특성을 측정한 결과, Bi 과잉 함량이 10 %인 경우, 분극 피로에 의한 준극량 감소 현상은 발생하지 않았으며, Bi 과잉 함량이 10 % 이상의 경우, 분극 피로에 의한 분극량 감소 현상이 발생하였다.

참고 문헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric memories", Science, Vol. 246, p. 1400, 1989.
- [2] 김병호, 윤희성, 정병식, 신동석, "MOD 법에 의한 강유전성 Sr_xBi_yTa₂O_{9-a} (SBT)박막의 제조 및 후열처리 효과에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 11권, 3호, p. 229, 1998.
- [3] T. Maeder, L. Sagalowicz, and P. Muralt, "Stabilized platinum electrodes for ferroelectric film deposition using Ti, Ta and Zr adhesion layers", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 2007, 1998.
- [4] K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka, "Preparation and ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 66, p. 221, 1995.
- [5] 이재형, 문병무, 고중혁, 구상모, "PLD 기법에 의한 강유전체 SBT/YBCO/LaAlO₃ 헤테로박막의 제작 및 특성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 2호, p. 165, 1999.
- [6] B. H. Park, S. J. Hyun, C. R. Moon, B. D. Choe, J. Lee, C. Y. Kim, W. Jo, and T. W. Noh, "Imprint failures and asymmetric electrical properties induced by thermal processes in epitaxial Bi₄Ti₃O₁₂ thin films", J. Appl. Phys., Vol. 84, p. 4428, 1998.
- [7] 김태훈, 김병호, 송석표, "MOD 법으로 제조한 강유전성 SBT 박막에서 하부전극이 유전 및 전기적 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 13권, 8호, p. 694, 2000.
- [8] D. Wu, A. Li, and Tao Zhu, "Ferroelectric properties of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin films prepared by chemical solution deposition", J. Appl. Phys., Vol. 88, p. 5941, 2001.
- [9] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, "Lanthanum substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories", Nature, Vol. 401, p. 682, 1999.
- [10] T. Li, Y. Zhu, S. B. Desu, C. H. Peng, and M. Nagata, "Metalorganicchemical vapor deposition of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 68, p. 616, 1996.
- [11] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K. Ogi, "Preparation of Bi-based ferroelectric thin films by Sol-Gel method", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. 5096, 1995.
- [12] H. Wang, X. N. Shen, X. J. Su, Z. Wang, S. X. Shang, and M. Wang, "Electrical properties of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by APMOCVD", Ferroelectrics, Vol. 233, p. 195, 1997.
- [13] 유희준, 김시호, 유종선, "미래의 메모리 FRAM", 시그마프레스, p. 6, 2000.