

## 고분해능 전자현미경법을 이용한 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 결정학적 특성 평가

이덕원<sup>†</sup> · 양준모 · 박태수 · 김남경 · 염승진 · 박주철 · 이순영 · 박성욱  
(주)하이닉스반도체 메모리연구소

### Crystallographic Characterization of the $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Film by High-Resolution Electron Microscopy

Doek Won Lee<sup>†</sup>, Jun Mo Yang, Tae Su Park, Nam Kyung Kim, Seung Jin Yeom,  
Ju Chul Park, Soun Young Lee and Sung Wook Park  
Memory R&D Division, Hynix Semiconductor Inc., San 136-1, Ami-ri, Bubal-eub,  
Ichon-si, Kyoungki-do, 467-701 Korea

(2003년 1월 25일 받음, 2003년 6월 25일 최종수정본 받음)

**Abstract** The crystallographic characteristics of the  $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin film, which is considered as an applicable dielectrics in the ferroelectric RAM device due to a low crystallization temperature and a good fatigue property, were investigated at the atomic scale by high resolution transmission electron microscopy and the high resolution Z-contrast technique. The analysis showed that a (00c) preferred orientation and a crystallization of the film were enhanced with the diffraction intensity increase of the (006) and (008) plane as the annealing temperature increased. It indicated a change of the atomic arrangement in the (00c) plane. Stacking faults on the (00c) plane were also observed. Through the comparison of the high-resolution Z-contrast image and the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  atomic model, it was evaluated that the intensity of the Bi atom was different according to the atomic plane, and it was attributed to a substitution of La atom for Bi at the specific atom position.

**Key words** ferroelectric RAM, high-resolution transmission electron microscopy, Z-contrast technique, (00c) plane, substitution of La atom

### 1. 서 론

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.<sup>1,2)</sup> 지난 10여년간, 강유전체 박막을 사용한 비휘발성 메모리 소자에 대한 다양한 연구가 이루어져 왔다. 현재까지 FeRAM 공정에서는 페로브스카이트(perovskite) 구조의  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (이하 PZT)와 Bi 층상 구조의  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (이하 SBT)가 주로 사용되고 있으나, 최근에는  $\text{Bi}_4\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (이하 BLT) (사방정계구조, 공간군: Cmmm)가 새로운 강유전체 물질로서 주목 받고 있다.<sup>3)</sup> BLT의 원자모델에 관해서는 기 보고된 문헌에 자세히 설명되어 있으므로 여기서는 언급하지 않기로 한다.<sup>4)</sup> BLT는 PZT의 낮은 결정화 온도와 SBT의 우수한 피로 특성을 동시에 갖추고 있어서 향후 FeRAM 공정상에서 적용 가능성이 매우 높은 것으로 알려져 있다.<sup>4,5)</sup>

BLT 박막이 FeRAM의 유전물질로서 개발된 배경은 다음과 같다. BTO 박막의 페로브스카이트 구조는 Bi의 결합력이 극히 약하며, 외부에서 인가된 인가 전계에 의해 Ti가 분극할 때 쉽게 결합이 끊어져 공공 및 결함을 발생시킴으로써  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (이하 BTO) 박막의 피로 특성이 열악하게 된다. 이러한 BTO 박막의 피로 특성을 향상시키기 위해 Bi의 위치에 일정량의 La를 주입함으로써 산화물이 형성되어 결합력을 강화시키는 BLT 박막이 개발되었다. 그리고, Bi와 치환되는 La의 점유 위치에 대해서는 BLT의 원자모델 해석을 통해  $\text{ABO}_3$  페로브스카이트 구조의 A 자리에 La이 일부 존재할 가능성이 매우 크다고 보고되었다.<sup>4)</sup> 그러나, BLT 박막의 상세한 미세구조 평가와 Bi와 치환되는 La 원자의 점유 위치에 대한 실험적인 관찰에 대해서는 아직 정밀하게 수행되지 않았다. 특히, BLT (00c) 면의 결정학적 특성은 잔류분극 특성과 밀접한 관계가 있기 때문에, BLT (00c) 면의 적층 구조에 대한 정밀한 평가는 FeRAM 유전체 공정개발 상에서 매우 중요하다.<sup>6,7)</sup>

본 연구에서는 고분해능 투과전자현미경법 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)과

<sup>†</sup>E-Mail : doekwon.lee@hynix.com

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.<sup>8,9)</sup>

## 2. 실험방법 및 Z 콘트라스트 기법의 분석원리

### 2.1. 실험방법

BLT 박막은 IrOx 하부 전극 위에 스핀 코팅 (spin coating) 방법으로 100 nm의 두께로 증착하였고, 625°C, 725°C의 O<sub>2</sub> 분위기에서 급속 열처리 (rapid thermal anneal, 급속열처리) 공정을 진행하였다. BLT 박막의 우선 배향성과 열적 거동에 따른 결정학적 구조 분석을 X선 회절법 (X-ray diffraction, XRD)에 의해 실시하였다.

TEM 시료는 Si 기판의 [110] 방향이 관찰되도록 절단하여 기계적인 연마 후에 이온 밀링 (ion milling)에 의해 제조하였다. JEM-2010UHR 200 kV TEM (JEOL)을 이용하여 HRTEM 관찰을 수행하였고, 고분해능 Z 콘트라스트상은 JEM-3000F (JEOL)에 부착되어 있는 주사투과전자현미경 (scanning transmission electron microscopy, STEM)을 이용하여  $\theta_1(50 \text{ mrad}) \sim \theta_2(110 \text{ mrad})$  범위에서 고각 산란 전자를 검출함에 의하여 촬영하였다.

HRTEM 상의 강도 프로파일 측정과 푸리에 (Fourier) 변환은 FDL5000 화상처리시스템 (Fuji) 전용 프로그램을 이용하였고, 고분해능 Z 콘트라스트상과 원자모델과의 대응을 통하여 BLT 원자배열의 변화에 대한 해석을 실시하였다.

### 2.2. Z 콘트라스트 기법의 분석원리<sup>8-10)</sup>

본 연구에서 BLT 박막의 원자배열을 평가하기 위해 사용한 Z 콘트라스트 기법의 분석원리에 대해 간단히 기술한다. 고각산란 암시야 (high-angle annular dark-field, HAADF) STEM 검출기에 의한 Z 콘트라스트상은 원자 스케일로 관찰할 수 있으며, 브라그 (Bragg) 조건과 채널링 (channeling) 콘트라스트 효과를 피할 수 있다면 탄성 산란된 전자로 인한 환상 STEM 검출기의 영상 강도는 다음식에 의해 주어진다.

$$I_s = \sigma_s I N t \quad (1)$$

여기에서  $\sigma_s$ 는 입사전자의 탄성산란 단면적,  $I$ 는 입사법 전류,  $N$ 은 단위부피당 원자의 수,  $t$ 는 시료의 두께이다.  $\sigma_s$ 는 아래의 식에 의해 주어지며,  $a_0$ 는 보어 반경,  $m$ 은 상대론적 전자질량,  $m_0$ 는 전자질량,  $Z$ 는 원자

번호,  $\lambda$ 는 입사전자의 파장,  $\theta_1$ 과  $\theta_2$ 는 HAADF-STEM 검출기의 내경과 외경으로 표시할 수 있다 (Fig. 1).

$$\sigma_s = \left(\frac{m}{m_0}\right)^2 \frac{Z^2 \lambda^4}{2\pi^2 a_0^2} \left( \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_1 \theta_2 \theta'_\alpha} + \frac{1}{\theta'^2_\alpha} \ln \frac{\theta_1(\theta_2 + \theta'_\alpha)}{\theta_2(\theta_1 + \theta'_\alpha)} \right) \quad (2)$$

$\theta'_\alpha$ 는 원자번호  $Z$ 에 의존하며, 아래의 식에 의해 주어진다.

$$\theta'_\alpha = \sqrt{\theta_0^2 \left\{ 1.13 + 3.76 \left( \frac{Z}{137(v/c)} \right)^2 \right\}} \quad (3)$$

$\theta_0$ 는 (4)식에 의해 주어진 본 스크리닝 각 (Born screening angle)이며,  $v$ 와  $c$ 는 각각 전자의 속도와 빛의 속도라 할 수 있다.

$$\theta_0 = \frac{1.13Z^{1/3}}{137(v/c)} \quad (4)$$

$$C = \left(\frac{m}{m_0}\right)^2 \frac{\lambda^4}{2\pi^2 a_0^2}, C' = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_1 \theta_2 \theta'_\alpha} + \frac{1}{\theta'^2_\alpha} \ln \frac{\theta_1(\theta_2 + \theta'_\alpha)}{\theta_2(\theta_1 + \theta'_\alpha)} \quad (5)$$

위의 식들은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$I_s = C C' Z^2 I N t \quad (6)$$

$$I_{total} \propto \sum C' Z^2 N t \quad (7)$$

즉, Z 콘트라스트상은 고각 산란된 탄성전자를 선택적으로 검출하여 결상한 비간섭상으로서 (7)식에서 알 수 있는 것처럼 원자번호의 제곱에 비례한 콘트라스트를 얻을 수 있어 시료두께, 이탈초점에 관계없이 원자배열의 직관적인 해석을 수행할 수 있다.

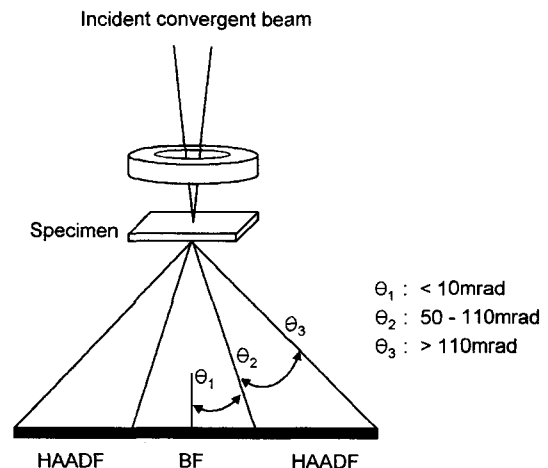


Fig. 1. Schematic illustration of STEM-HAADF detector for Z-contrast imaging.

3. 결과 및 고찰

3.1. BLT 박막의 우선 배향성과 결정학적 특성

TEM에 의한 미세구조의 관찰을 수행하기 전에 XRD에 의해 BLT 박막의 평균적인 구조분석을 실시하였다. 그 결과 (Fig. 2)로부터 급속열처리 온도가 높을수록 *c*축으로의 우선 배향성과 결정화도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 급속열처리 625°C로 진행한 시료(Fig. 2A)에서는 BLT (006), (008) 면의 상대강도가 매우 작았으나, 급속열처리 725°C로 진행한 시료(Fig. 2B)의 경우에는 BLT (006) 면과 (008) 면의 강도가 현저하게 증가한 것을 알 수 있다. 이는 열처리 온도에 따라서 BLT (00*c*) 면의 원자배열 방법이 변화하였음을 의미하는 것이다.

BLT 구조에서 (00*c*) 면의 복잡한 적층 주기를 용이하게 관찰하기 위하여 (00*c*) 면에 평행하게 전자빔을 입사시켜 단면 TEM 관찰을 수행하였다. 그 결과인 Fig. 3(a), (b)로부터 625°C 시료에서는 (0014) 면의 회절이

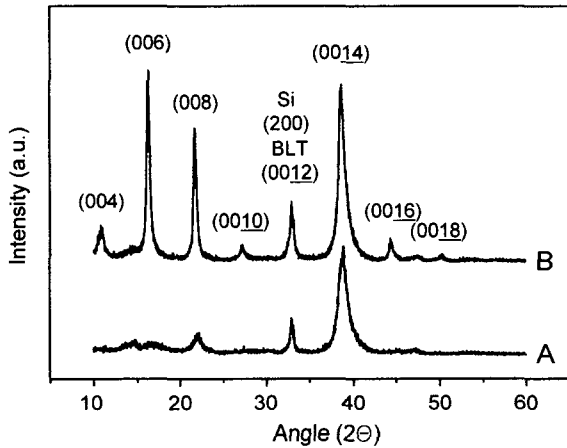


Fig. 2. XRD  $\theta/2\theta$  scan spectra showing the texture of BLT films. A and B were obtained from the specimens annealed at 625°C and 725°C, respectively.

강하게 관찰되는 반면, 725°C 시료에서는 (002), (006), (008), (0014), (0016) 면의 회절이 강하게 관찰되고 있다. 이 결과는 XRD 결과와도 일치하고 있다. Fig. 3(b)의 확대상인 (d)로부터 (00*c*) 면들의 적층이 관찰되고 있고, 그 면에 다수의 적층결함이 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4(a)는 Fig. 3(b)와 동일한 결정립에서 [110] 방향에 평행하게 전자빔을 입사시켜 촬영된 TEM상과 전자회절도형이다. 그 결과로부터 동일한 결정립안에 다수의 아결정립 (subgrain)이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 4(c)는 Fig. 4(a)에서 사각형으로 표시된 영역의 HRTEM상으로서 (00*c*) 면들의 불연속적인 격자가 아결정립의 경계를 형성하고 있는 것이 관찰된다.

Fig. 5(a), (c)는 Fig. 3(d)에서 A, C로 표시한 영역의 확대상으로, (00*c*) 면들이 원자 스케일에서 관찰되고 있다. Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)의 1차원 HRTEM상으로부터 얻어진 강도 프로파일로서, (006) 면의 주기가 (008) 면의 주기보다 상대적으로 강하게 나타나고 있는 반면, Fig. 5(c)의 경우에는 (008) 면의 주기가 강하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한, Fig. 5(a), (c)에 삽입된 푸리에 변환 회절도형으로부터 (006), (008) 면의 강도가 서로 반전된 것이 확인된다. 이것은 동일한 결정립에서도 위치에 따라서 BLT (00*c*) 면의 원자배열 방법이 변화됨에 의해 기인한 것으로 판단된다.

3.2. 고분해능 Z 콘트라스트상의 해석을 통한 BLT의 원자배열에 대한 고찰

본 절에서는 BLT (00*c*) 면의 원자배열 상의 특성과 La 원자가 어느 위치에 치환되어 있는지에 대하여 고분해능 Z 콘트라스트상과 원자모델의 비교를 통하여 고찰한다. Fig. 6(a), (b)는 Fig. 5(a), (c)의 1차원 HRTEM상과 동일한 위치에서 [110] 방향으로 전자빔을 입사시켜 촬영한 HRTEM상이다. 역 푸리에 변환한 회절도형

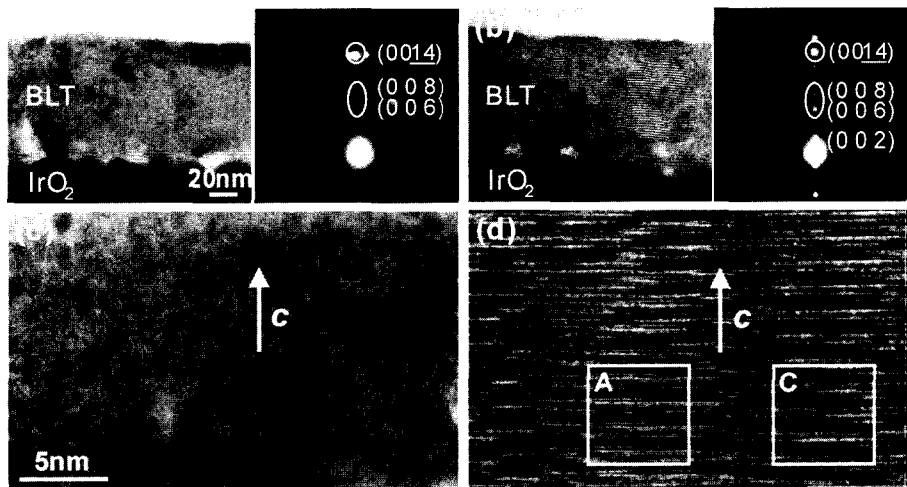
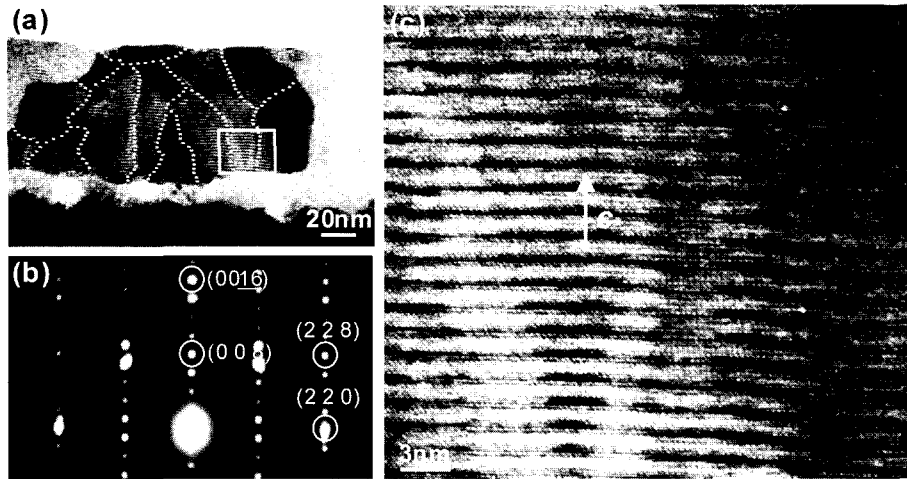
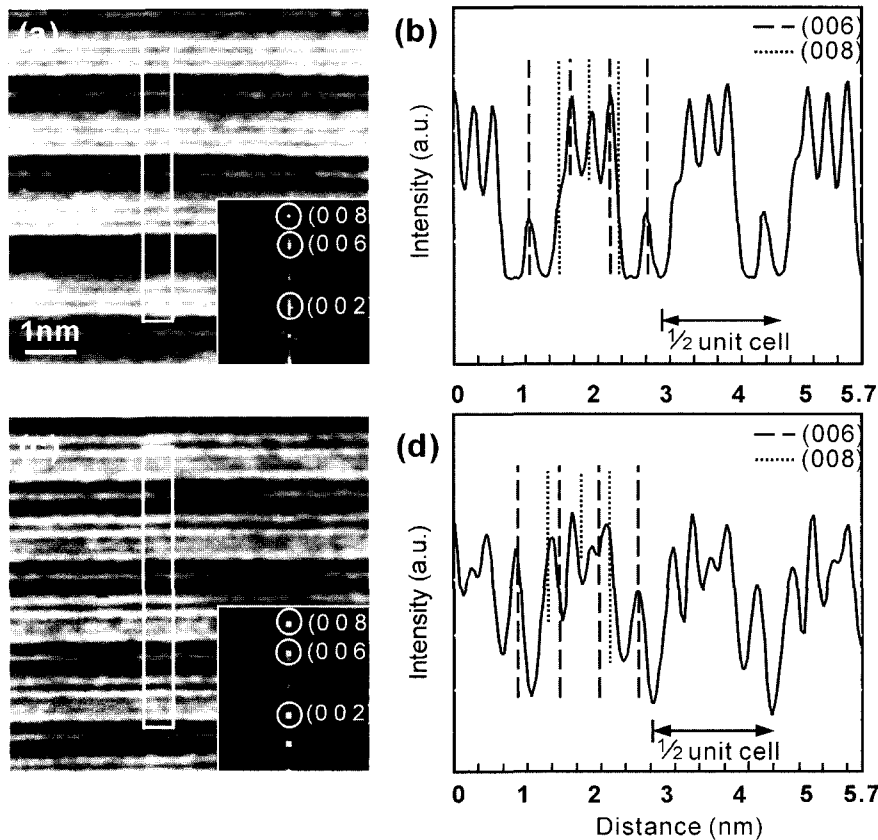


Fig. 3. Cross-sectional TEM images and diffraction patterns obtained from the BLT films annealed at 625°C (a) and 725°C (b). To easily observe the stacking sequence of the (00*c*) plane, the images were taken in the systematic diffraction condition with the incident beam parallel to the (00*c*) lattice plane. The HRTEM images of (a) and (b) are shown in (c) and (d), respectively.



**Fig. 4.** (a) TEM image and diffraction pattern obtained in the same region as Fig. 3(b). The image was taken with the incident beam parallel to the  $[110]$  direction. (b) Electron diffraction pattern obtained from a dark BLT grain in (a). The HRTEM image of (a) is shown in (c).



**Fig. 5.** Enlarged one-dimensional HRTEM images obtained in the regions of A and C in Fig. 3(d). The intensity profiles of (b) and (d) were obtained from the regions indicated by rectangles in (a) and (c), respectively. Through intensity profiling, the (00c) stacking sequences are visually interpreted.

으로부터 (006) 면과 (008) 면의 강도가 Fig. 6(a)와 (b)에서 서로 반전되어 있는 것이 확인된다(Fig. 5의 결과와 일치). 이것으로부터 (00c) 면의 원자배열이 위치마다 변화가 있는 것으로 알 수 있으며, 회절강도의 변화와 원자배열에 대해서는 향후 연구의 대상이다.

Fig. 7(a)는 BLT 박막을 형성하고 있는 Bi, La, Ti, O

원소의 조성분포를 조사하고자 고분해능 Z 콘트라스트 기법으로 관찰한 HAADF-STEM상이며, 그 확대상을 (b)에 나타내었다. Fig. 7(b)에서 흰 점 (탄성산란 전자의 강도가 높은 위치)으로 관찰되는 영역은 중원자인 Bi 원자 위치에 대응하는 것으로 판단되며, C, D 원자행의 강도 프로파일을 (c), (d)에 나타내었다.

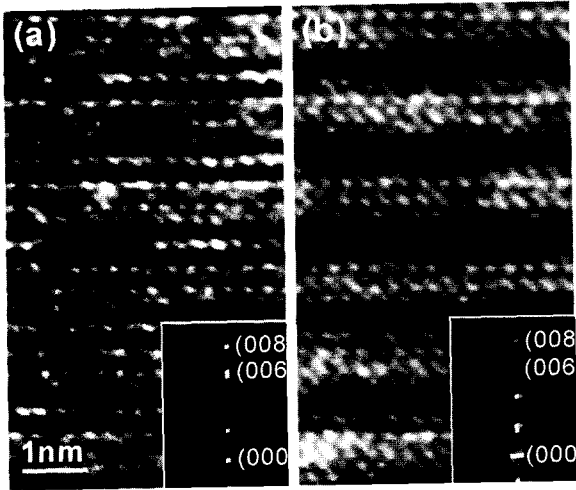


Fig. 6. (a) and (b) HRTEM images taken with the incident beam parallel to the [110] direction in the same region as Figs. 5(a) and (c).

강도 프로파일 결과로부터 Fig. 7(c)에서는 Bi 원자 위치에 따른 강도 차이는 관찰되지 않았으나, Fig. 7(d)에서는 2, 3 영역의 강도가 1, 4 영역에 비해서 10% 정도 낮게 측정되고 있다. 이것은 Bi 원자와 치환되는 La 원자의 편석에 기인한 것으로 판단되어진다.

기 보고된 연구 결과<sup>4)</sup>를 참고로 하여, [010] 방향에서의 BLT 원자모형을 Fig. 8(a)에 나타내었다 (원자모형에서 알 수 있는 것처럼 La 원자는 Bi 원자의 일부와 치환하여 존재한다는 모델이다.). Fig. 8(b), (c)는 Fig. 7(b)의 C와 D를 확대한 STEM상으로서, BLT 원자모형과 고분해능 Z 콘트라스트상의 대응을 나타내었다. Z 콘트라스트상에서 흰 점으로 보이는 위치에 중원자인 Bi 원

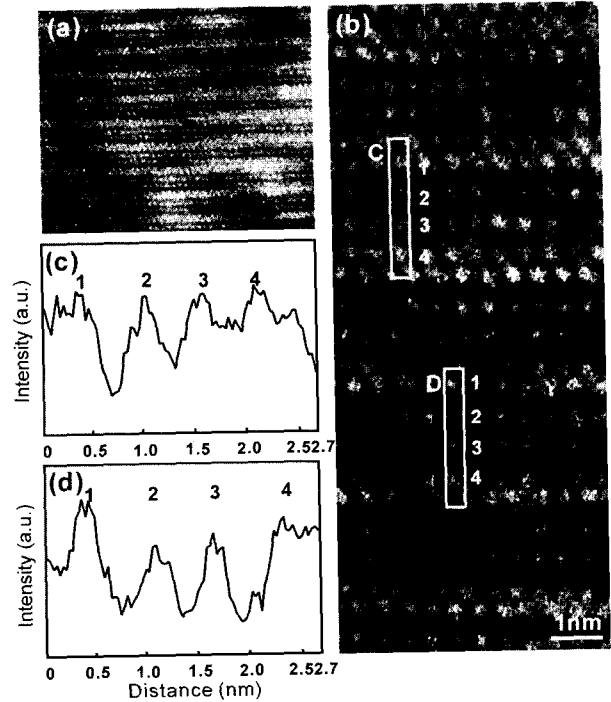


Fig. 7. Interpretation of the high-resolution Z-contrast image. (a) Z-contrast image of the BLT film obtained with incident beam parallel to the [010] direction. The enlarged image of (a) is shown in (b). (c) and (d) show intensity profiles obtained from the Bi atom columns indicated by C and D in (b), respectively.

자로 표시하였으며, Bi 원자 위치와 Z 콘트라스트상의 흰 점이 잘 대응되고 있는 것을 알 수 있다. 그리고, Fig. 8(c)에서 화살표로 표시한 원자열은 Bi/(La) 원자의 위치 (ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조의 A 자리에 대응)에 해당

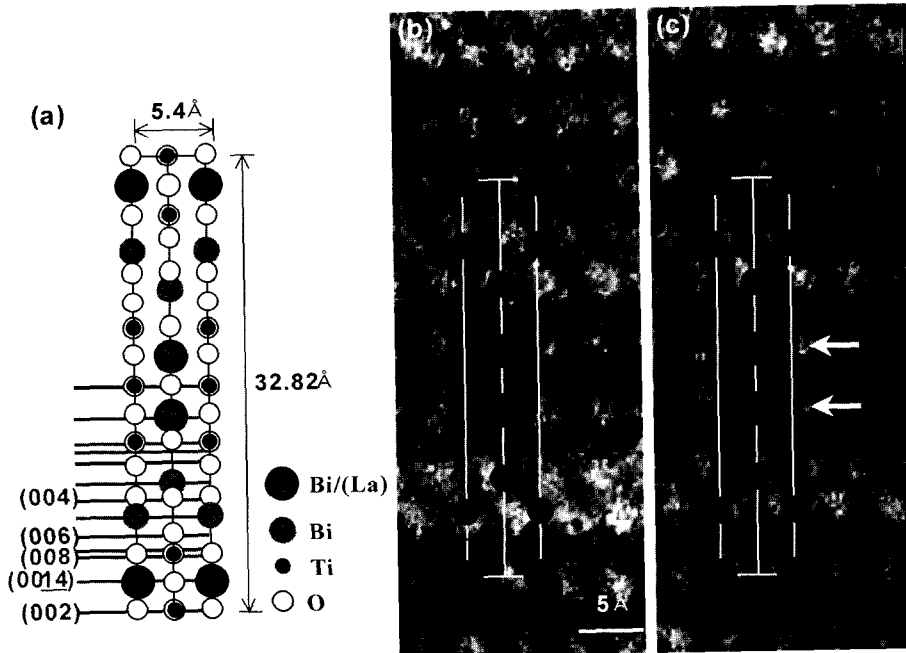


Fig. 8. (a) BLT atomic model projected to the [010] direction. The images of (b) and (c) were obtained from the regions indicated by C and D in Fig. 7(b), respectively. In the images, the atomic model is matched with the same magnification.

되며, Fig. 7(d)에서 강도가 낮은 영역으로 표시된 2, 3 영역과 대응되고 있다. 이것은 Bi 원자가 La으로 치환되어 강도가 낮게 측정되는 것으로 해석된다. 상기 결과는 Bi와 치환되는 La의 점유위치에 대해서 BLT 박막의 원자모델 가설을 통해  $\text{ABO}_3$  페로브스카이트 구조의 A 자리에 La이 일부 존재할 가능성이 크다고 보고된 연구 결과<sup>4)</sup>와 부합되는 것이다. 복잡한 회절 콘트라스트 때문에 더 정밀한 해석은 어렵지만, 고분해능 Z 콘트라스트 상으로부터 BLT (00c) 원자면의 직관적인 해석이 가능하였다.

#### 4. 결 론

고분해능 전자현미경법에 의해  $\text{IrO}_2$  전극 상에서 증착된 BLT 박막의 결정학적 특성을 원자 스케일에서 평가한 결과는 다음과 같이 정리될 수 있다.

1. 급속열처리 온도의 증가에 따라서 BLT (00c) 면의 우선 배향성과 결정화도가 증가하였고, 특히 (006), (008) 면의 회절강도가 증가하였다. 그리고, (00c) 면에 평행하게 입사하여 촬영한 HRTEM상으로부터 (00c) 면의 적층 주기의 변화는 평가되었으며, 그 면에서 형성된 적층 결함은 아결정립의 형성과 직접적인 관계가 있다는 것이 관찰되었다.

2. 고분해능 Z 콘트라스트상과  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  원자 모델과의 비교에 의해 Bi 원자의 강도가 원자면에 따라서 차이를 보이고 있는 것이 확인되었고, 이는 특정 원자위치에서 Bi 원자가 La 원자로 치환되었기 때문이라고 해석되었다.

3. HRTEM과 고분해능 Z 콘트라스트 기법의 연계분

석은 복잡한 원자면 주기의 해석 시 매우 유용하다는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구에서 BLT 원자배열의 평가를 위해 중요하게 사용된 고분해능 Z 콘트라스트상의 제공 및 그 자료의 해석상에서 유용한 의견을 준 JEOL사의 가와사키 마사히로 박사(Dr. Masahiro Kawasaki)께 감사의 뜻을 표합니다.

#### 참 고 문 헌

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. N. Ichinose and M. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 4960 (1996).
4. B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T.W. Noh, J. Lee and W. Jo, Nature, **401**, 682 (1999).
5. O. Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh, Phys. Today, **51**(7), 22 (1998).
6. W. S. Yang, N. K. Kim, S. J. Yeom, S. Y. Kweon and J. S. Roh, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 727 (2002).
7. N. K. Kim, W. S. Yang, S. J. Yeom, S. Y. Kweon, E. S. Choi and J. S. Roh, Integrated ferroelectrics., **39**, 81 (2001).
8. S. J. Pennycook, Ultramicroscopy, **30**, 58 (1989).
9. S. J. Pennycook and D. E. Jesson, Ultramicroscopy, **37**, 14 (1991).
10. M. Kawasaki, T. Oikawa, K. Ibe, K. H. Park and M. Shiojiri, J. Electron Microscopy, **47**, 477 (1998).