

BLT[(Bi,La)4Ti3O12] 박막의 결정학적 특성에 관한 연구 Crystallographic Characteristics of the BLT[(Bi,La)4Ti3O12] film

현대전자 메모리(연) 분석개발팀 이덕원, 최진태, 허성, 양준모, 박주철, 이순영
선행공정4팀 김남경, 양우석, 염승진

1. 서론

강유전체 메모리(FeRAM, Ferroelectric RAM)는 강유전체 물질의 잔류분극 특성을 이용한 메모리로 비휘발성, 저전력 동작, 고속 read/write, 내성 등의 우수한 특징 때문에 이상적인 메모리 소자로 인식되고 있으며, 현재까지 FeRAM제조에는 [Pb(Zr,Ti)O₃, 이하PZT]와 [SrBi₂(Ti,Nb)O₉, 이하SBTN]가 주로 사용되고 있으나, 최근 [Bi_{4-x}LaxTi₃O₁₂, 이하BLT (Sys.: Orthorhombic, S.G.: C*** 65)]가 새로운 강유전체 물질로서 주목 받고 있다. BLT는 PZT의 낮은 결정화 온도와 SBT의 우수한 fatigue 특성을 고루 갖추고 있어서 향후 FeRAM 개발에 적용 가능성이 매우 높은 것으로 알려져 있다.^{1), 2)}

본 연구에서는 BLT물질의 결정학적 특성 및 하부전극 IrO_x와의 계면 반응성을 HRTEM/XRD법에 의해 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 이용된 BLT 박막시료는 spin-coating방법으로 제조되었으며, RTP 후 결정화를 위한 furnace anneal 공정을 진행하며, 시료의 구조는 아래와 같다.

Sample structure : Si/SiO_x(100nm)/IrO_x(200nm)/BLT(100nm)/RTP

TEM 관찰용 시료는 Si 기판의 [110] 방향이 관찰되도록 절단하여 기계적인 연마후에 일반적인 ion milling법에 의해 제조하였고, TEM 관찰은 JEM-2010UHR (JEOL) TEM을 이용하여 가속전압 200kV에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

FeRAM capacitor SBT 대체물질인 BLT 박막을 IrO_x 하부 전극위에 증착후

RTP 처리시 capacitor와 하부 전극과의 반응성 조사 및 BLT 박막의 미세구조 분석을 위해서 HRTEM/XRD법을 이용하여 미세구조 분석을 실시하였다.

Fig.1(a)는 상기의 BLT 시료에서 촬영된 단면 TEM 결과로서 BLT/IrO_x 계면 roughness가 심하며, void성 defect이 존재하는 것을 알 수 있다. 이것은 RTP 처리가 산소 분위기에서 수행된 것이 원인이라고 추정된다. 하부전극 Pt인 경우 안정적인 전기적 특성을 보이고 있으나, 공정 진행시 산소를 쉽게 투과시키기 때문에 barrier metal에 부담을 주는 문제점을 안고 있는 반면, Ir 계열의 전극은 그 자체로서 우수한 산소확산 barrier 특징이 있는 것으로 보고 되고 있다.

Fig.2는 BLT 박막의 RTP anneal조건($A < B < C$)에 따른 결정 구조, 결정화도 및 texture를 XRD에 의해 분석한 결과로서, RTP 온도가 증가할수록 grain size가 커지며, orthorhombic 구조의 b 축으로 우선 배향성과 결정화도가 증가하는 것을 확인하였다.

Fig.1(b)는 BLT [001] zone에서 얻어진 회절패턴으로서 BLT (0b0)면으로 규칙 구조가 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig.1(c)로부터 Si (200)면과 BLT (0b0)면이 평행한 방위관계를 갖고 있는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 Fig.2의 XRD 분석결과와도 일치하는 것이다. Fig.1(d), (e)는 평면시료 관찰 결과로서 BLT 박막은 수십 nm 정도의 다결정립으로 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig.3에 BLT 의 HRTEM상과 원자모델을 나타내었다. HRTEM상에서 (020)면에 해당되는 lattice fringe의 강도가 영역별로 큰 차이를 보이고 있는 것이 관찰된다 (A, B 영역 참고). 이는 Bi 원자와 치환되는 La 원자의 편석에 기인한 것으로 판단된다.

향후 BLT에서의 La 원자의 분포를 조사하기 위해 FE-TEM을 이용한 STEM법 (BF, HAADF) 및 EDS 원소 mapping에 의한 분석을 실시하여 원자모델과의 비교 해석을 계획중에 있다.

4. 결론

1) BLT 박막의 TEM 관찰 결과 BLT/IrO_x 계면 roughness가 심하며, void성 defect이 존재하였으며 BLT (0b0)면으로 규칙구조가 형성되어 있는 것을 알 수 있었다.

2) XRD 분석 결과로부터 RTP 온도가 증가할수록 grain size가 커지며,

orthorhombic 구조의 b 축으로 우선 배향성과 결정화도가 증가하는 것을 확인되었다.

3) HRTEM상으로부터 (020)면에 해당되는 lattice fringe의 강도가 영역별로 큰 차이를 보였고, 이는 Bi 원자와 치환되는 La 원자의 편석에 기인한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. N. Ichinose and M. Nomura: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 4960 (1996).
2. S. E. Cummins and L. E. Cross: Appl. Phys. Lett. **10**, 14 (1967).

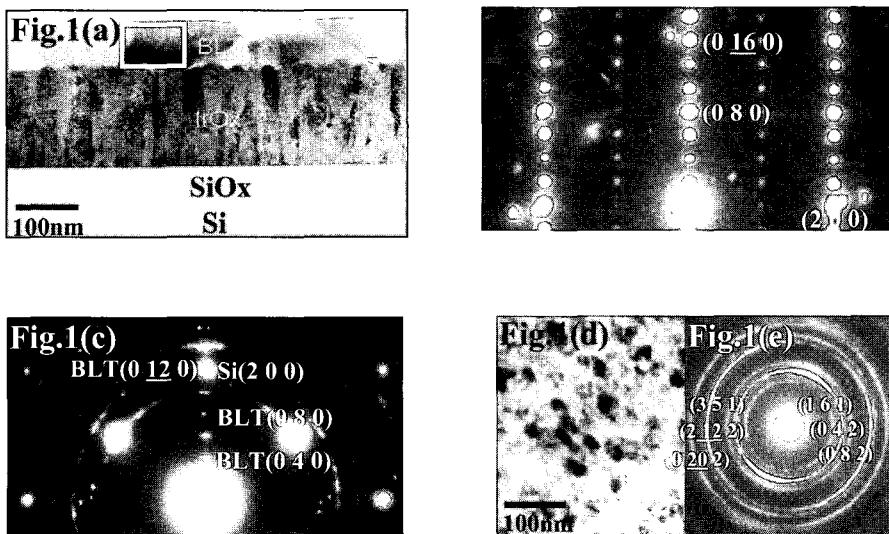


Fig. 1. (a) Cross-sectional TEM image of the BLT film.

(b) SAD pattern obtained in the BLT [001] zone. The diffraction pattern of

(c) shows the orientation of the BLT film and the Si substrate.

(d) and (e) Plan-view TEM image and SAD pattern of the BLT film.

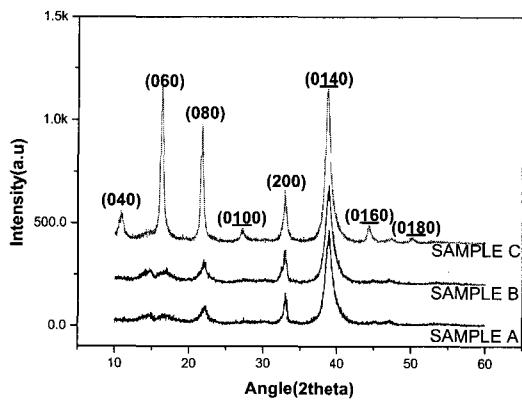


Fig. 2. Structure variation of the BLT film with the RTP temperature.

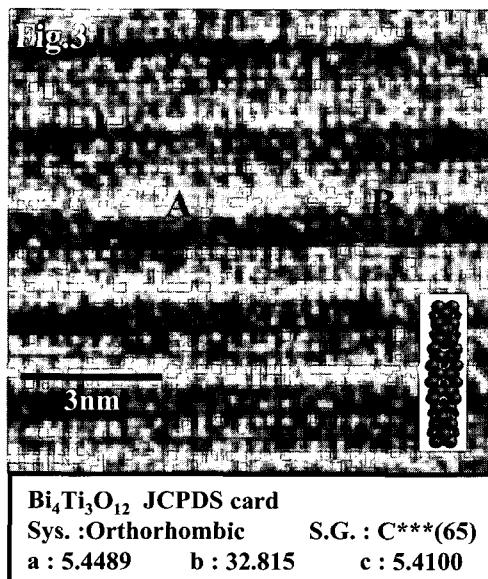


Fig. 3. HRTEM image of the BLT film.