

비휘발성 메모리 소자응용을 위한 Eu 첨가량에 따른 BET 박막의 강유전 특성

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

김경태¹, 김종규¹, 우종창¹, 김관하¹, 김창일^{1,a}

(Kyoung-Tae Kim¹, Jong-Gyu Kim¹, Jong-Chang Woo¹, Gwan-Ha Kim¹, and Chang-Il Kim^{1,a})

Abstract

The effect of Eu contents on the ferroelectric properties of Bi_{4-x}Eu_xTi₃O₁₂ (BET) thin films has been investigated. Bismuth Europium titanate thin films with a Eu contents were prepared on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by metal-organic decomposition technique. The structure and the morphology of the films were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning microscopy (FE-SEM), respectively. From the XRD analysis, it was found that BET thin films have polycrystalline structure, and the layered-perovskite phase is obtained when the Eu contents exceeds 0.2 ($x > 0.2$). Also, the ferroelectric characteristics of the BET thin films were found to be dependent on the Eu content. Particularly, the BET films doped with $x = 0.75$ show better ferroelectric properties (remanent polarization $2Pr = 60.99$ C/cm² and only a little polarization fatigue up to 3.5×10^9 bipolar switching cycling) than those doped with other Eu contents.

Key Words : BET, FRAM, Thin film, Ferroelectric, MOD

1. 서론

최근 정보통신의 발달과 이동통신의 보급에 따라 각종 휴대용 정보기기 및 다양한 정보 기억 장치의 수요가 급성장하였다. 이러한 경향은 소형화, 고속화 및 저 전력화가 가능하고 정보가 휘발되지 않는 강유전체 메모리(FRAM, Ferroelectric Random Access Memory) 소자의 수요를 급격히 증대시키고 있다. FRAM은 DRAM(Dynamic Random Access Memory)과는 달리 전원의 공급이 없어도 저장된 기억이 지워지지 않는 비휘발성(non-volatile)특성과 더불어 고속으로 동작되고, 고집적화가 가능하며, 저 전압을 요구하는 이상적인 미래

의 메모리이다. 이러한 메모리에 사용되는 물질이 바로 강유전체(Ferroelectrics)이다[1-3]. 이 강유전체는 외부에서 전기장을 가해주지 않더라도 자발분극(spontaneous polarization)을 가지는 물질로 외부에서 전기장을 가해주게 되면 'up'과 'down'의 두 상태를 가질 수 있는데, 이러한 특성을 이용한 것이 바로 FRAM이다. 이러한 FRAM용 강유전체 물질은 기본적으로 다음과 같은 조건을 충족하는 것으로 (1) 잔류분극값(remnant polarization, Pr)이 높으며, (2) 항전계값(coercive field, Ec)이 작으며, (3) 상전이 온도(curie temperature, Tc)가 높고, (4) 피로(fatigue), 특정방향선호(imprint)현상 그리고 보관유지(retention)에 문제가 없으며, (5) 상합성 온도가 낮을수록 유리하다. 이러한 조건을 만족하는 강유전체에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔는데, 그 중에서 대표적인 강유전 물질로는 PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT), SrBiTa₂O₉ (SBT), 그리고 Bi₄Ti₃O₁₂(BTO)등이 있다[4-7].

1. 중앙대학교 전자전기공학부
(서울 동작구 흑석1동 221)

a. Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr

접수일자 : 2007. 1. 17

1차 심사 : 2007. 2. 14

심사완료 : 2007. 2. 22

PZT의 경우는 Zr과 Ti의 조성에 따라 큰 잔류 분극 값($2Pr=20\sim70\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$)을 가지나, 금속 전극을 사용할 경우 읽기 및 쓰기를 반복할 경우 분극값이 작아지는 피로현상 및 이력곡선(Hysteresis loop)이 양 또는 음의 방향으로 평행이동 하는 특정방향 선호(Imprint)현상, 시간이 지남에 따라 분극량이 감소하는 보관유지현상 등의 단점을 가지고 있다. PZT의 이런 단점을 보완하기 위하여 금속(Pt) 전극이 아닌 금속 산화물 전극(RuO_2 , IrO_2)을 사용하여 강유전체와 전극 사이의 계면에서 발생하는 전기적 피로의 문제를 해결하고자 하였다. 그러나 이러한 방법으로 피로문제는 해결하였으나 이런 금속 산화물 전극재료들은 가격이 높을 뿐만 아니라 제조 방법 또한 어려워 상용화에 제약이 되고 있다[8-10].

이에 반하여 SBT는 피로현상을 나타내지 않는데, 이는 SBT는 결정 구조 내에 있는 비스무스 산화물 층이 알짜 전기적 전하(net electrical charge)를 가지고 있고, 격자 내에서 그것들의 위치가 전극 부근에서 공간 전하를 보상하기 위해 자체적으로 조절되기 때문으로 알려져 있다. 그러나 SBT는 PZT 대비 분극값이 너무 적고, 공정온도 또한 $750\sim800\ ^\circ\text{C}$ 로 너무 높아 FRAM의 적용에 많은 제약 단점을 가지고 있다. 또한 1949년 Aurivilius에 의해 처음 발견된 BTO는 SBT보다는 분극 값이 크고 공정 온도도 낮지만, PZT와 마찬가지로 피로현상을 나타낸다는 단점을 가지고 있다. 그러나 BTO는 PZT 대비 낮은 분극값에도 불구하고 SBT의 결정 구조와 유사한 비스무스계 층상 페로브스카이트 구조로 결정구조상의 단점을 보완하면 피로현상에 대한 PZT의 단점과 낮은 분극값을 갖는 SBT의 단점을 모두 극복하는 새로운 재료가 될 것이라 여겨 활발히 연구되었다. 1999년에 노태원 등은 X-ray photoelectron spectroscopy 분석을 통한 연구에서, BTO에서 피로현상을 나타내는 이온가 페롭스카이트층에서 산소 이온이 불안정하기 때문이라고 보고하였다. 이를 근거로 노태원 등은 휘발성이 강한 Bi 이온을 일정량의 La 이온으로 치환하여 페롭스카이트층에 있는 산소 이온의 안정화로 전기적 피로현상이 관찰되지 않았음을 보고하였다. 또한 최근 La 이온 대신 Nd, Gd, Pr, Sm, Eu 또는 이들의 혼합물을 치환한 BTO를 제안하였다[11]. 이러한 히트류 금속을 치환한 BTO는 낮은 상합성 온도뿐만 아니라, BLT 대비 높은 잔류 분극값을 가지며, 반복적인 분극 반전에 의한 피로현상이 없는 장점을 가진다.

본 논문에서 BET 용액을 MOD (Metal Organic Decomposition)법을 이용하여 BET 박막을 제조하였다. MOD법은 졸-겔법과 유사한 공정을 거치나, 가수분해 과정이 생략되어 졸-겔법에 비해 보다 제조공정이 간단하고 화학양론이 우수한 박막을 손쉽게 제작할 수 있으며 재현성이 우수한 방법이다.

본 연구는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 다양한 Eu 첨가에 따른 BET 박막을 MOD 법으로서 제조하여 박막의 구조 및 강유전 특성 등을 관찰하여 FRAM 소자로의 응용 가능성을 연구하고자 한다.

2. 실험

BET 용액을 합성하기 위해서 CSD (chemical solution deposition) 법의 일종인 MOD 법을 이용하였다. 출발원료로 bismuth(III)-acetate($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Bi}$), europium acetate hydrate ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Eu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), titanium iso-propoxide [$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$]를 사용하였다. bismuth(III)-acetate와 europium acetate의 용매로는 acetic acid, titanium iso-propoxide의 용매로는 ethylen glychol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 본 실험에서는 다른 첨가제나 촉매 없이 acetate를 용해시킬 수 있었다. 먼저, $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [$x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.2$] 조성식에 따라 평량을 하였으며, 소결 시 휘발하기 쉬운 Bi-acetate를 10 wt% 과잉 첨가하여 용액을 각각 제조하여 사용하였다. BET 박막의 제조에 사용된 기판은 p형 (100) 실리콘 웨이퍼이며, 실리콘 웨이퍼 위에 Ti (50 nm)와 Pt (150 nm)를 스퍼터링법을 이용하여 같은 반응로 안에서 연속적으로 증착하여 제작하였다. BET 용액을 스핀 코팅법을 이용하여 4000 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅한 후, 박막 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 hot plate를 이용하여 $400\ ^\circ\text{C}$ 에서 10분간 건조하였으며, 이 과정을 수회 반복하여 건조과정에서 생길 수 있는 pin hole 등을 최소화하였다. 수회 코팅 및 건조된 BET 박막은 박막의 치밀화와 결정화를 위해 전기로를 이용하여 급속 열처리(rapid firing) 방법으로 대기압의 산소분위기에서 $800\ ^\circ\text{C}$ 에서 1 시간동안 열처리하여 약 200 nm의 BET 박막을 최종적으로 제작하였다. 강유전 특성 및 전기적 특성분석을 위하여 열처리 공정을 거친 BET 박막을 lift-off법을 사용하여 DC 스퍼터링 방법으로 직경이 100 nm인 백금을 증착하여 상부전극으로 사용하였다. 증착된 박막의 결정구조를 확인하기 위하여

여 XRD (X-ray diffraction; Rigaku, RTP 300 RC)을 사용하였고, Eu 함량에 따른 BET 박막의 표면 미세구조 및 박막 표면의 거칠기는 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 전류-전압 특성은 HP 4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하여 측정하였다. BET 박막의 유전상수 및 유전손실은 HP4192 impedance analyzer를 사용하였으며, 박막의 이력특성은 precision workstation (Radiant Technologies, USA)을 사용하였다. 이력곡선은 각각의 박막을 1~10 V 인가 전압 하에서 관찰하였으며, 피로특성은 각각의 박막에 3.5×10^9 bipolar switching cycling 인가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Eu의 조성을 변화하여 800 °C에서 1 시간 동안 결정화 시킨 BET 박막의 결정구조 나타낸 것이다. BET의 XRD 회절패턴은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 표준 분말 회절 데이터 JCPDS(card No. 35-0795)를 이용하여 분석하였다. 모든 BET 박막에서 전형적인 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 나타내었고, 회절 패턴은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 회절 피크와 일치하는 결과를 통해 결정성장 상태를 확인하였다. 모든 BET 박막은 다결정 형태로 성장함을 알 수 있었다. 또한 Eu 첨가량이 $x=0.75$ 까지 peak의 회절강도의 증가와 FWHM(full widths at half maximum)의 감소는 Eu 첨가에 따라 결정립 크기가 증가함을 예측할 수 있으며, Eu 첨가량이 $x=1.2$ 일 경우에는 회절강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 BET 박막의 결정성이 저하된 것으로 판단되며, 또한 28.5도 및 32.9도 부근의 피크는 분석결과 이차상인 Eu_2O_3 피크로 확인하였다. 이와 같은 이차상은 centrosymmetric 구조이므로 비휘발성 메모리 응용에 필요한 강유전 특성을 나타내지 않고 있다. XRD 회절패턴 분석으로부터 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 구조에 Eu의 치환은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 회절 피크와 일치하는 것을 관찰하므로써 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 층상 페로브스카이트 구조에 아무런 영향을 미치지 않는 것을 알 수가 있었다. 이는 Bi^{3+} 이온과 Eu^{3+} 이온의 반경($r(\text{Bi}^{3+})=0.93 \text{ \AA}$, $r(\text{Eu}^{3+})=0.95 \text{ \AA}$)이 비슷하기 때문에 Eu 이온이 페로브스카이트 구조의 Bi 이온 자리에 쉽게 치환할 수 있는 것으로 사료된다[12].

그림 2는 Eu 첨가량에 따른 BET 박막의 FE-SEM 표면 사진을 나타내었다. Eu 함량이 $x=0, 1.2$ % 인 경우를 제외하고 모든 박막에서 균

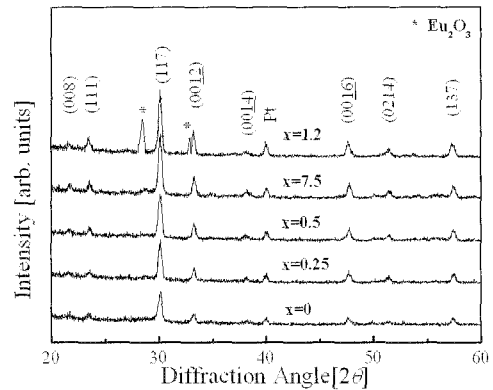


그림 1. Eu 함량에 따른 BET 박막의 X 선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BET thin films with Eu contents.

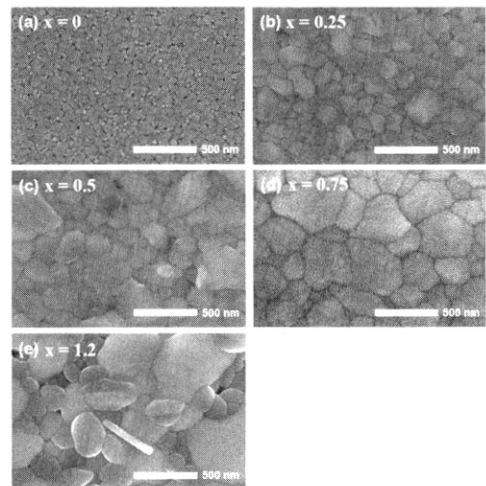


그림 2. Eu 함량에 따른 BET 박막의 FE-SEM 표면 사진.

Fig. 2. FE-SEM surface of BET thin films with Eu contents.

열이 없는 치밀한 결정구조를 나타내었으며, 또한 XRD 회절분석에서 관찰한 것과 같이 Eu 함량이 $x=0.2$ 에서 0.75 까지 증가함에 따라 BET 박막의 결정립 크기가 증가함을 나타내었다. Eu의 첨가량이 $x=1.2$ 인 경우에는 박막의 결정립의 크기가 두가지 형태로 성장하였으며, 작은 결정립은 이차상인 Eu_2O_3 인 것으로 사료되어진다. 이는 낮은 유전상수 및 낮은 잔류분극을 나타낼 것으로 예측할 수 있다.

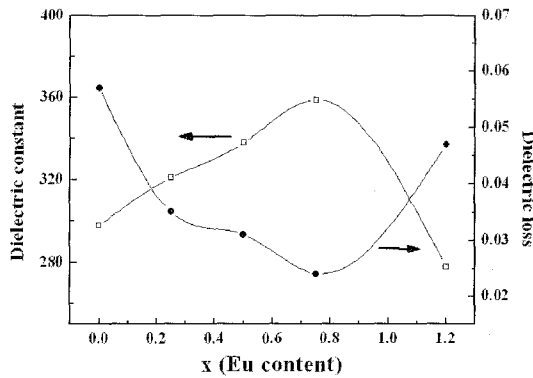


그림 3. Eu 함량에 따른 BET 박막의 유전상수 및 유전손실.
 Fig. 3. Dielectric constant and dielectric loss of BET thin films with Eu contents.

Eu 함량에 따른 BET 박막의 100 kHz에서 측정 한 유전상수 및 유전손실을 그림 3에 나타내었다. Eu 함량이 증가 할수록 BET 박막의 유전상수 값은 증가하였다. 이는 A-사이트에 Bi 이온보다 이온반경이 큰 Eu 이온의 함량이 증가 할수록 층상 구조의 TiO₆ 팔면체의 기울어짐이 커짐에 따라 분극이 증가하여 유전상수 및 분극값이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 XRD 분석과 SEM 미세 표면 분석에서 관찰하였듯이 Eu 함량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하고, 결정성이 증가하여 유전상수 값이 증가하는 것이라 판단된다. 그러나 Eu 함량이 x=1.2 치환한 경우에는 Eu이 과잉 치환되어 XRD 분석에서 관찰한 것과 같이 이차상의 존재에 의해 유전특성이 저하되는 것으로 판단된다. Eu 함량이 x=0.75 인 BET 박막의 경우에 최대 유전상수 값을 나타내었으며, 유전상수 및 유전손실은 각각 359, 0.024의 양호한 특성을 얻었다.

그림 4는 Eu 함량에 따른 BET 박막의 이력곡선을 나타낸 것이다. 이력곡선을 측정하기 위해 10 V를 인가하여 측정하였다. Eu 함량이 x=0.75 인 BET 박막의 경우 최대 잔류분극 값을 나타내었으며, 이는 Eu 이온이 페로브스카이트 구조의 Bi 이온 자리에 치환되어 층상구조의 TiO₆ 팔면체의 기울어짐이 커짐에 따라 분극이 증가하여 분극값이 증가하는 것으로 판단된다. Eu 함량이 x=0, 1.2 인 박막은 거의 상유전체적인 성질의 이력특성을 나타내었다. Eu 함량이 x=1.2 인 박막은 Eu 함량이 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 이루는 (Bi₂O₂)²⁺ 구조의 변화를 주어, 즉 Eu 이온이 페로브스카이트 구조의 Bi 이온 자리에 과잉 첨가되어 상유전성을

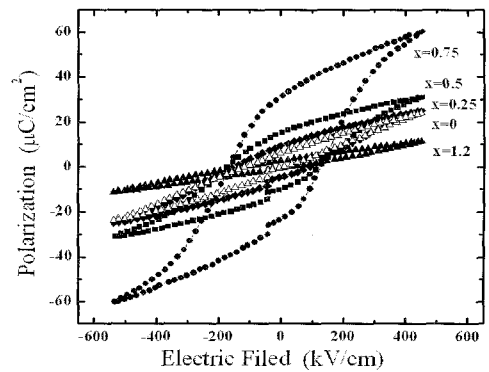


그림 4. Eu 함량에 따른 BET 박막의 P-E 이력 곡선.
 Fig. 4. P-E Hysteresis of BET thin films with Eu contents.

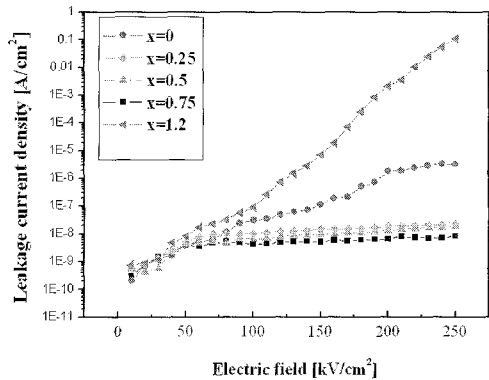


그림 5. Eu 함량에 따른 BET 박막의 인가전압에 따른 누설전류밀도.
 Fig. 5. Leakage current density with applied voltage for the BET thin films with Eu contents.

나타내는 것으로 사료된다. Eu 함량이 x=0.75 인 BET 박막의 잔류분극 (2Pr)은 60.99 C/cm² 이었다.

그림 5는 Eu 함량에 따른 BET 박막의 인가전압에 따른 누설전류밀도를 나타낸 것이다. FRAM 커패시터로 요구되는 누설전류밀도는 10⁻⁶ A/cm² 정도이다. 인가전압 160 kV/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

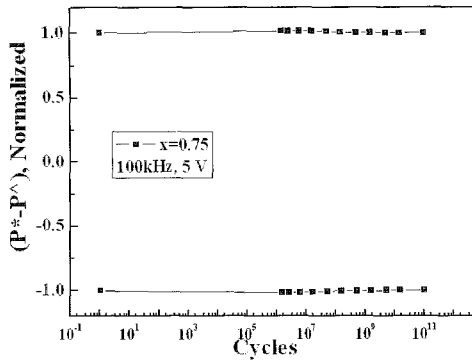


그림 6. $(\text{Bi}_{3.25}\text{Eu}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 피로특성.
 Fig. 6. Fatigue property of $(\text{Bi}_{3.25}\text{Eu}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films.

current) 이라고 판단된다[12]. 또한 Eu 함량이 $X=1.2$ 경우인 경우 높은 누설전류를 나타내었다. 이는 Eu의 과잉 함량에 따른 높은 누설전류 특성을 나타낸 것으로 사료된다.

그림 6은 Eu 함량이 $x=0.75$ 인 BET 박막의 피로 특성은 BET 박막에 ± 5 V의 펄스파를 3×10^9 회까지 인가하여 분극 값의 변화를 조사하였다. 그림 6에서와 같이 분극 피로에 의한 분극량 감소 현상은 나타나지 않았다. 이는 Bi 이온 자리에 Eu 이온이 치환되어 산소 공결자(oxygen vacancy)의 밀도가 감소되는 원인이 되어 피로특성의 향상된 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문은 MOD법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 다양한 Eu 함량에 따른 BET 박막을 제작하였다. BET 박막은 XRD 분석 결과, 다결정 형태로 성장함을 확인할 수 있었다. 유전상수 및 잔류분극은 Eu 함량이 $x=0.75$ 에서 최대값을 나타내었고, Eu 함량이 증가함에 따라 잔류분극은 증가하고 Eu 함량이 $x=0.75$ 이상에서는 다시 감소하는 특성을 나타내었다. Eu 함량이 $x=0.75$ 인 BET 박막의 잔류분극 (2Pr)은 $60.99 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. 박막에 ± 5 V의 펄스파를 3×10^9 회까지 인가하여 피로특성을 측정 한 결과, Eu 함량이 $x=0.75$ 인 BET 박막의 경우, 분극 피로에 의한 분극량 감소는 나타나지 않았다.

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 $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Ta}_2\text{O}_{9+a}$ (SBT)박막의 제조 및 후열처리 효과에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 3호, p. 229, 1998.

[3] D. Wu, A. Li, and T. Zhu, "Ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by chemical solution deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, p. 5941, 2001.

[4] K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka, "Preparation and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, p. 221, 1995.

[5] 이재형, 문병무, 고종혁, 구상모, "PLD 기법에 의한 강유전체 SBT/YBCO/LaAlO₃ 헤테로 박막의 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 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 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] F. Yan, P. Bao, H. L. W. Chan, C. L. Choy, and Y. Wang, "The grain size effect of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 406, p. 282, 2002.

[9] W. Cao and C. A. Randall, "The grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials", *J. Phys. Chem. and Solids*, Vol. 57, p. 1499, 1996.

[10] M. P. McNeal, S. J. Jang, and R. E. Newnham, "The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO_3)", *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, p. 3288, 1998.

[11] 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.

[12] Y. Noguchi, M. Miyayama, and T. Kudo, "Direct evidence of A-site-deficient strontium bismuth tantalate and its enhanced ferroelectric properties", *Phys. Rev. B*, Vol. 63, p. 214102, 2001.