

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

(주)하이닉스반도체 메모리(연) 분석개발팀
이덕원, 박태수, 최진태, 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)2O₉, 이하SBTN]가 주로 사용되고 있으나, 최근 [Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂, 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 연구에서는HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscopy)과 HAADF STEM(High Angle Annular Dark Field Scanning TEM) 기법을 이용하여 BLT 박막의 결정학적 특성평가를 실시하였다. 특히 Z-contrast가 반영된 HR-HAADF STEM상의 해석을 통하여 BLT박막에서의 원자결합 및 조성분포를 정밀하게 평가하고자 시도하였다.

2. 실험 방법

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

Sample structure : Si/SiO_x(100nm)/IrO₂(200nm)/BLT(100nm)/RTP anneal

TEM 관찰용 시료는 Si 기판의 [110] 방향이 관찰되도록 절단하여 기계적인 연마후에 일반적인 ion milling법에 의해 제조하였다. HRTEM상의 관찰은 JEM-2010UHR TEM을 이용하였으며, HR-HAADF STEM상의 관찰은 JEM-3000F TEM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1(a)는 상기의 방법에 의해서 제조된 BLT시료에서 촬영된 단면 TEM 결과로서

BLT/IrO₂ 계면 roughness가 심하며, void성 defect이 존재하는 것을 알 수 있다. 이것은 RTP 처리가 산소분위기에서 수행된 것이 원인이라고 생각된다. 하부전극이 Pt인 경우 안정적인 전기적 특성을 보이고 있으나, 공정 진행 시 산소를 쉽게 투과 시키기 때문에 barrier metal에 부담을 주는 문제점을 안고 있는 반면, Ir 계열의 전극은 그 자체로서 우수한 산소확산 barrier 특징이 있는 것으로 보고 되고 있다.

Fig.1(b)는 Fig.1(a)의 확대상으로써 BLT박막과 IrO₂의 계면에서 island 형태의 void defect이 잘 관찰되고 있으며, 또한 BLT(orthorhombic)는 *b*축으로 우선 배향성을 갖고 형성된 것을 알 수 있다(Fig.1(c)).

BLT (*0b0*)면의 규칙구조를 정밀하게 해석하기 위하여 (*0b0*)면을 여기시켜 1차원 HRTEM 관찰을 실시하였다.(Fig.2) 1차원 HRTEM상의 image processing 결과를 Fig.2에 나타내었고, Bi₄Ti₃O₁₂구조의 [101] zone 원자모델과의 matching을 실시한 결과 dark line에서 Bi 원자배열과 일치함을 확인할 수 있었다.

Fig.3(a)는 BLT의 HR-HAADF STEM상으로서 흰 dot는 중원소인 Bi 원자의 위치와 일치하고 있음이 확인되었다. Fig.3(b)는 원자모델과 잘 일치하는 영역이고, Fig.3(c)는 원자배열에서의 결함 영역으로 평가되었다. 또한 Fig.3(b)에서 1, 2, 3, 4로 표시한 Bi 원자위치에서도 강도의 차이가 확인되었고, 이는 Bi 원자와 치환되는 La 원자의 편석에 기인한 것으로 해석되었다(Fig.3(d)).

4. 결론

- 1) BLT박막의 TEM 관찰 결과 BLT/IrO₂ 계면 roughness가 심하며, *b*축으로의 우선 배향성과 (*0b0*)면으로 규칙구조가 형성되어 있는 것을 알 수 있었다.
- 2) 1차원 HRTEM상을 이용한 원자모델과의 matching을 실시한 결과 dark line에서 Bi 원자배열과 일치함을 확인하였다.
- 3) HR-HAADF STEM상으로부터 BLT에 원자결함이 존재하고 있음이 조사되었고, 강도 profile로부터 Bi 원자위치의 강도차이가 확인되었고, 이는 Bi 원자와 치환되는 La 원자의 편석에 기인한 것으로 해석되었다.

참고문헌

1. N. Ichinose and M. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 4960 (1996).
2. B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, Nature, 401, 682 (1999).

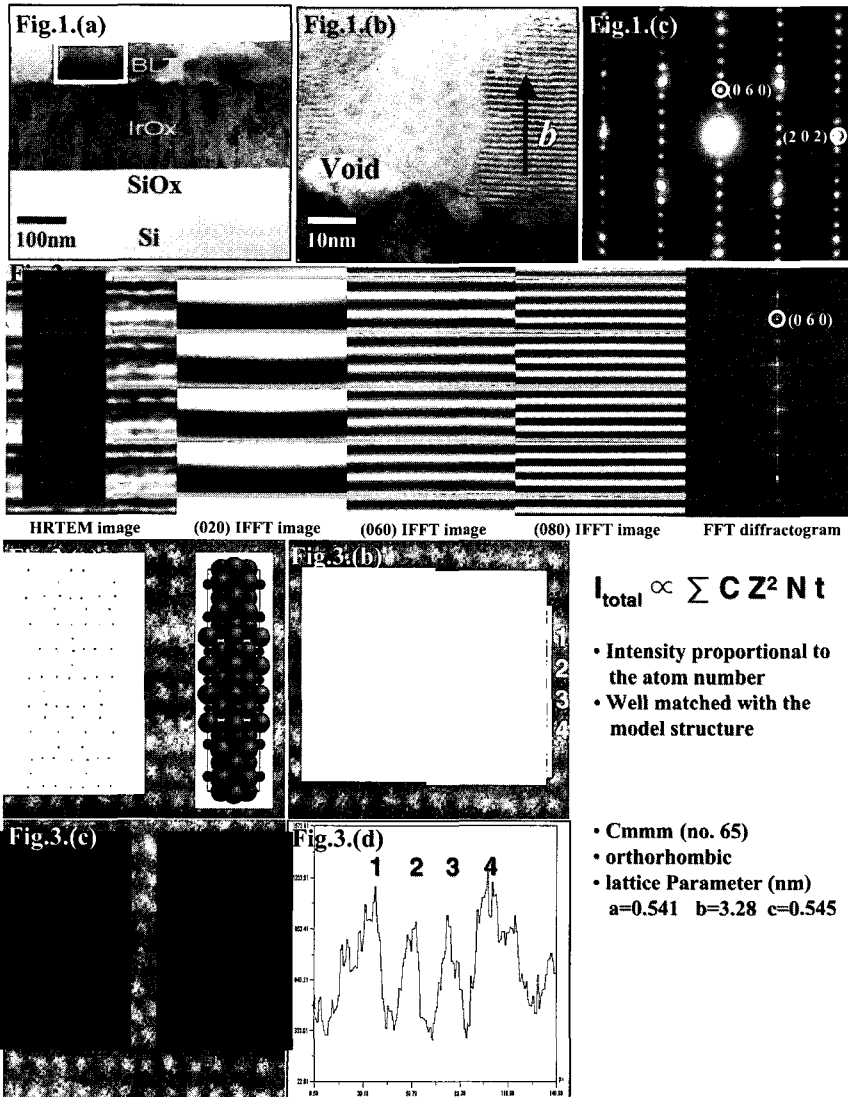


Fig. 1. (a) Cross-sectional TEM image and (b) HRTEM image of the BLT film.

(c) SAD pattern obtained in the BLT [101] zone.

Fig. 2. One-dimensional HRTEM image and its image processed images.

Fig. 3. (a), (b), (c) HR-HAADF STEM images.

(d) Intensity profile obtained in the Bi atom column indicated by the rectangle in Fig.3.(b).