

## 열처리 시간에 따른 BLT박막의 전기적 특성에 관한 연구

### A Study on Electric Property of BLT thin films as a function of the Post Annealing Time

김응권\*, 김현덕, 최장현, 김홍주, 송준태

(Eung-Kwon Kim\*, Hyun-Duk Kim, Jang-Hyun Choi, Hong-Joo Kim, Joon-Tae Song)

#### Abstract

In recent year, BLT( $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) has been one of promising substitute materials at the ferroelectric random access memory applications. We manufactured  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Target with a ceramic process. The BLT target was sintered at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 hours. Using RF magnetron sputtering, a deposited BLT thin films were estimated about ferroelectric property as a functions of post annealing time. The BLT thin films showed a promoted ferroelectric characteristics at the post annealed sample for 30 minutes. This sample exhibited the (117) preferred crystal orientation, current density of  $2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ , a remanent polarization of  $10 \mu\text{C/cm}^2$  and a coercive field of  $62.1 \text{ KV/cm}$  respectively.

**Key Words** : Ferroelectric BLT( $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), Target, density, Ferroelectric Bulk.

#### 1. 서 론<sup>1)</sup>

최근 급속한 정보화 사회의 진보에 따라 각종 통신기기 및 휴대용 컴퓨터에서는 소형화, 저전력화에 부응할 소자의 요구가 증대되어가고 있다. 특히 메모리분야에서 저장된 정보가 전원이 꺼져도 지워지지 않는 특성을 지닌 FRAM(Ferroelectric Random Access Memeory)는 고속동작과 저전압동작이 가능한 유력한 차세대 기억장치 대체 재료로 주목받고 있다.

이러한 대체 물질 중에는 페로브스카이트 결정구조를 가지는 PZT( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{TiO}_3)$ )<sup>1)</sup>와 비스무스 층상구

조를 가지는 SBT( $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ )<sup>2,3)</sup>의 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 아직도 여러가지의 문제점을 가지고 있다. PZT는 전극과의 접촉면에서 피로문제점이 발생하며, SBT는 누설전류의 특성을 향상시켰으나, 높은 공정온도와 제조시간으로 인한 재료의 단가가 높아지는 경제적인 단점을 보이고 있다. 이러한 두 재료의 단점을 극복한 재료가 BLT( $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )<sup>4-6)</sup>이다. 최근들어 강유전체 재료 연구의 초점이 되고 있는 BLT는 BTO물질에 La를 첨가하여 피로현상에서  $10^{11}$ 이상의 읽고, 쓰기가 가능한 우수한 특성을 나타내며, 누설전류가 낮으면서, 잔류분극 값이 높다. 그러나 아직까지 rf magnetron sputtering 방법을 사용하여 강유전체 BLT를 제조하여 체계적 박막특성 연구가 아직 미비한 상태에 있다.

본 연구에서는  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  세라믹시편을 제조하고, 대구경과 박막증착에 용이한 스퍼터링을 이용하여 박막의 공정조건을 검토하여 열처리 시간에 따른 박막의 미세구조 및 전기적 특성의 변화를 고찰하고자 한다.

\* : 성균관대학교 정보통신대학원 전자소자연구실  
(수원시 장안구 천천동 300, Fax: 031-290-7159  
E-mail : jeslo@ece.skku.ac.kr)

## 2. 실험

### 2.1 시편제조

$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 타겟을 제조하기 위해 순도 99.99 %이상의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (CERAC Inc.)을 출발원료로 사용하였다. 조성비에 맞게  $10^{-5}$  g까지 칭량한 후 최종 50 g 파우더를 만들었다. 유기용기에 증류수와 혼합하여 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 볼-밀하여 분쇄한 다음  $100^\circ\text{C}$ 에서 24시간동안 건조시켰다. 이 분말을 마노유발에 넣고 그라인드한 후 전기로에 넣고  $750^\circ\text{C}$ 에서 하소하였다. 건조된 BLT분말을 마노유발에 넣고 다시 고운 입자로 만든 다음 입도를 균일하게 하기 위하여 45 mesh의 체를 이용 Sieving하여 PVA 4 wt%를 넣고 경합금 원형 성형틀( $\phi 50.8$  mm)에서 압축성형 하였다. 이때의 압력은  $1000 \text{ Kg/cm}^2$ 로 성형하였다. BLT 성형체를 전기로를 사용하여  $1100^\circ\text{C}$ 에서 4시간동안 소결하고, 자연냉각을 하였다. 벌크표면의 roughness를 좋게 하기 위하여 샌드페이퍼와 diamond paste를 이용하여 그라인딩한 후, cleaning을 하였다.

### 2.2 박막제조

본 실험에서 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si기판을 사용하였으며, 기판의 오염을 제거하기 위해 organic cleaning을 10분간 각각 실시하였다. RF magnetron sputtering방법으로 RF 파워 125W, 기판온도는  $550^\circ\text{C}$ 로 BLT 박막을 증착하였다. BLT박막의 sputtering 조건은 표 1과 같이 요약하였다. BLT 박막의 후열처리는 할로겐 램프 가열방식인 RTA(rapid thermal anneal)법을 이용하여 산소 분위기(30 sccm)에서,  $100^\circ\text{C}/\text{sec}$ 의 승온속도로  $740^\circ\text{C}$ 에서 후열처리를 각각 10분, 20분, 30분을 하였다. 초기 진공도는 청정도를 유지하기 위해서  $5 \times 10^{-6}$  torr이상의 진공을 유지하였고, 열처리 시간에 따른 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 XRD(x-ray diffraction)을 이용 분석하였고, SEM(scanning electron microscopy)를 이용하여 표면구조를 관찰하였다. BLT 박막의 전기적 측정을 위하여 금속 dot mask ( $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ )를 이용하여 BLT 박막의 상부에 palladium을 evaporator로 증착하여 MFM(metal-ferroelectric-metal)구조의 캐패시터를 형성하였다. 전기적 특성은 Keithley 617 electrometer를 사용하여 분석하였고, Hysteresis loop 특성은 Radient사의 RT-66A를 이용 virtual ground mode에서 측정하였다.

표 1. BLT 박막의 sputtering 조건

Table. 1. The sputtering conditions for BLT films.

sputtering method	RF magnetron sputtering
Target	Sintered BLT ceramic target
Substrate	Pt(150nm)/Ti(500nm)/SiO <sub>2</sub> /Si(100)
Target-substrate distance	70 mm
Base pressure	$2.0 \times 10^{-6}$ Torr
Ar:O <sub>2</sub> flow rate	15:5
Substrate temperature	$550^\circ\text{C}$
film thickness	540 nm

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $740^\circ\text{C}$ 에서 후열처리 시간에 따른  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. as-grown 시편에서는 강유전상이 나타나지 않고 있으며, 열처리 시간이 증가 될수록  $30.107^\circ$ 에서 주 피크(117)은 후열처리한 모든 시편에서 관찰되었고, 강유전상의 회절강도가 증가되는 경향이 관찰되었다. 열처리 시간이 20분일 때 (111)피크는 상대적으로 가장 큰 회절강도를 보였으며, 30분간 열처리한 시편에서는 (111)피크가 감소하면서 (117)의 회절강도가 증가됨이 관찰되었다.

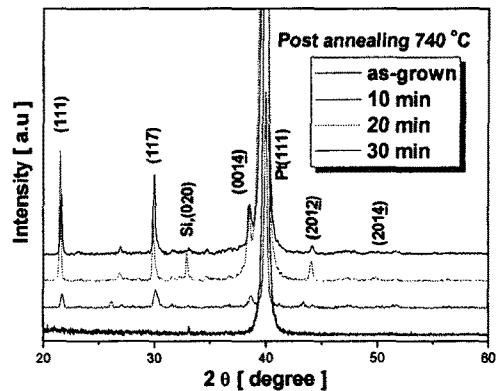


그림 1. 후열처리 시간에 따른  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  박막의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films post-annealed as time variations.

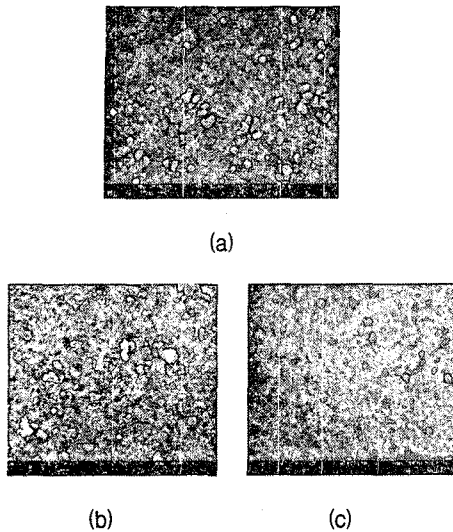


그림 2. 740°C에서 열처리 시간에 따른 BLT 박막의 SEM 표면사진 (a) 10분 (b) 20분 (c) 30분  
 Fig. 2. SEM surface images of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films post-annealed for (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min at 740°C.

그림 2는 740°C에서 열처리 시간에 따른 BLT 박막의 SEM 표면사진을 나타내었다. 40000배율로 관찰한 결정립들은 열처리시간이 증가할수록 결정성장이 뚜렷이 관찰되었다. 30분간 열처리 한 시편에서는 grain의 입자성장이 기판 위에 균일하게 성장되었고, grain size는 다른 시편들에 비해 상대적으로 작아지고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 누설전류밀도에 상당한 기여를 할 것으로 생각된다.

그림 3은 열처리 시간에 따른 BLT 박막의 전기적 분석을 나타내었다. 열처리 시간이 증가 될수록 누설전류값은 감소하였으며, 30분간 열처리 한 시편에서 가장 적은  $2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 의 누설전류밀도를 보였고, XRD의 주피크 상승과 미세구조에서 결정크기의 감소를 볼 때 매우 일치하고 있음을 보여준다. 또한 SBT박막의 누설전류 밀도와 비교해 볼 때 BLT 박막의 누설전류밀도가 낮음을 알 수 있었다.<sup>7)</sup> 그러나 고전계 150 KV/cm 이상일 때에는 30분간 열처리한 시편이 누설전류밀도가 상대적으로 증가되는 것이 관찰되었는데, 이는 전극과 BLT 박막 사이의 계면에서 장시간의 열처리로 인해 박막이 약간의 들뜸현상이 일어나 누설요소로 작용하였다고 사려된다.

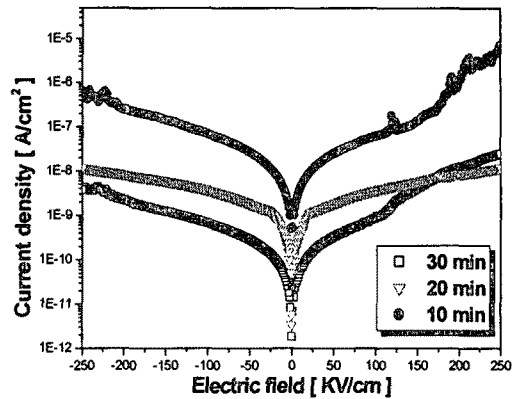


그림 3. 후열처리 시간에 따른 BLT 박막의 I-V 특성  
 Fig. 3. I-V property of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films post-annealed as time variations.

그림 4는 열처리 시간에 따른 BLT 박막의 잔류분극과 전계 특성을 나타내었다. 후열처리한 시편 모두에서 강유전분극이 측정되었고, 30분간 열처리한 시편에서 가장 큰 잔류분극값(2Pr)  $10 \mu\text{C/cm}^2$ 와 항전계는 62.1 KV/cm의 값이 각각 측정되었다. 이는 XRD 회절강도에서 주피크가 상승하고 결정성장여 열처리 시간이 영향을 미친 것으로 사려된다.

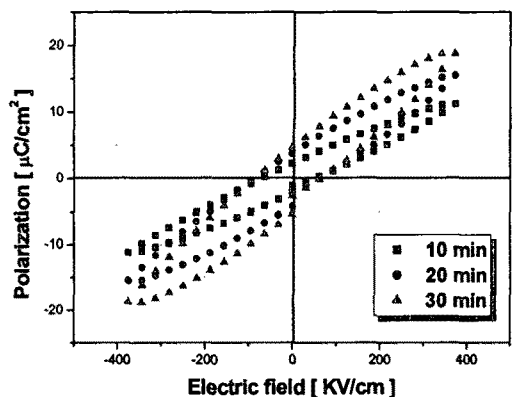


그림 4. 열처리 시간에 따른 BLT 박막의 P-E 이력특성  
 Fig. 4. P-E Hysteresis property of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films post-annealed as time variation.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 세라믹시편을 제작하여 RF magnetron sputtering을 이용하여 전기적 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

제작한  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  시편을 이용하여 스퍼터링법으로 증착하여 우수한 강유전특성을 확인할 수 있었으며, 후열처리 시간이 증가될수록 주 peak(117)이 강한 c축 우선배향성을 띠며, 결정성장이 양호한 박막을 얻었고, 누설전류밀도는 가장 적은  $2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  값을 얻었다. 또한 잔류분극값은  $10 \mu\text{C/cm}^2$  값과 낮은 항전계 값을 얻었다. 이 결과 열처리 시간에 따른 BLT 박막의 공정조건 중 30분 후열처리 시간이 우수한 전기적 특성을 나타냈으며, RF magnetron sputtering을 이용한 FRAM 응용에 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] Bo-Ping Zang, "Preparation and Ferroelectric Properties of PZT Thin Films C.S.D.P.", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 109 No. 4, p. 299-3041, 2001.
- [2] Ping-Xing Yang, "Pulsed laser deposition preparation and properties of SBT Thin Films", Thin Solid Films, Vol. 305, p. 48-51, 1997.
- [3] Kazumi Kato, "Evolution of Ferroelectric structure in SBT Thin Films Prepared Using Triple Alkoxides on Pt-Passivated Si.", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, p. 5417-5422, 1999.
- [4] T. W. Noh, "La-substituted Bi Ti for use in Non-Volatile Memories", Nature, Vol. 401, p. 682-684, 1999.
- [5] Uong Chon, "Fatigue-free behavior of highly oriented BLT Thin Films grown on Pt/TiSiO<sub>2</sub>/Si by MSD", Applied Physics Letters, Vol. 78, N5, p. 658-660, 2001.
- [6] Eisuke Tokumitsu, Takeaki Isobe, "Fabrication and Characterization of Metal Ferroelectric Metal Insulator Semiconductor Structure Using Ferroelectric BLT films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, p. 5576-5579, 2001.
- [7] Sang Shik Park, "Characterization of Ferroelectric SBT Thin Films Deposited by RF

Magnetron Sputtering with various Annealing Temperatures". Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 34, No. 2, p. 202-208, 1997.