

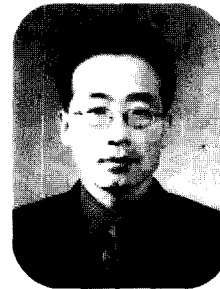
Bi-perovskite 층상 구조의 강유전체 박막 기술 동향



· 김경태 ·
중앙대
전자전기공학부 박사과정



· 김창일 ·
중앙대
전자전기공학부 부교수



· 김태형 ·
여주대학
전기와 교수

1. 서론

FRAM(ferroelectric random access memory : 강유전체 메모리)은 읽기 쓰기가 모두 가능한 비휘발성 메모리로 휘발성 메모리인 RAM(random access memory)과 비휘발성 메모리인 ROM(read only memory)의 두 가지 특성을 가지고 있는 소자이다. 즉, DRAM(dynamic random access memory)과 유사한 구조 및 동작 원리를 가지는 동시에, DRAM과는 다르게 강유전체(ferroelectrics)라는 재료를 커패시터 재료로 사용하여 전원 공급이 끊겨도 강유전체의 자발분극 특성에 의해 저장된 data를 유지할 수 우수한 정보보존 특성을 가지고 있으며, 저전압 동작, 고내구성, 저 소비 전력 등의 특성을 가지고 있어 이상적인 메모리이다 [1-2]. FRAM은 군사 용도와 기존의 플로피 디스크, 하드 디스크 자기 메모리 등의 대체 뿐만 아니라 각종 정기관, 전화기용 메모리, 스키장 리프트권, 비접촉식 식별기(smart tag) 등으로 그 용도가 다양하며, 아날로그 신호를 추적 및 병렬 처리하여 신경회로망(neural network)소자의 구현이 가능하므로 인공지능을 갖는 연산처리 분야로도 가능성을 넓힐 수 있다. 특히 저소비 전력과 소형화 실현이 최대 과제인 차세대 휴대 정보통신기기의 메모리로서 급속하게 부

상하고 있다. 강유전체 물질이 발견된 후로 기억소자 및 전기적 소자개발에 대한 연구가 계속되어 왔는데 최근 10여년 동안 반도체 기술의 획기적 발전과 특히 박막 성장 기술의 발전으로 강유전체 박막 연구는 전 세계적으로 널리 진행되고 있다. 최근 들어 특히 일본과 미국 기업은 물론이고 국내 기업에서도 강유전체를 이용한 불휘발성 기억소자(FRAM)를 개발하고자 많은 노력을 기울이고 있다. 이미 국내의 기업에서 FRAM 소자를 양산할 계획에 있거나 이미 양산하고 있다. 따라서 향후 불휘발성 기억소자, 휴대장치, 및 정보 통신 기기에서 중추적 역할을 담당할 FRAM 소자 개발을 위한 재료 분야 및 소자 구조 분야에서 선점적 연구를 수행하는 것은 국내 반도체 산업의 기술력을 확보하고 선진국과 경쟁력을 갖기 위해서 매우 시급하며 중요한 일이다. 현재 FRAM을 주메모리로 사용하는 데에는 DRAM공정 및 설계기술, 그리고 재료개발기술 등에 필적할 정도가 아니기 때문에 주로 IC card와 같은 내장형 기억소자에 응용하기 위한 연구개발이 주종을 이루고 있으면 생산 과정 까지 발전하였다. 일본의 Rohm과 미국의 Ramtron은 이미 PZT (Pb(Zr,Ti)O₃)박막을 이용한 64kB와 256kB 메모리를 생산 중이며, Window 98용 Plug & Play기능을 대체할 수 있는 interface IC

를 위한 메모리 소자를 개발하고 있다. 그리고 NEC와 Symmetrics사는 멀티미디어를 위한 MB급 강유전체 메모리를 연구하고 있으며, Matsushida 및 Motorola는 전자화폐용 비접촉식 IC 개발을 공동으로 추진하고 있다. 그리고 이외에도 미국의 Racon사는 일본의 Rohm, Fujitsu, Hitachi와 제휴하여 주메모리 분야보다는 FRAM을 이용한 RF-IC card의 연구개발을 활발히 추진하고 있다. 현재 삼성반도체에서는 모바일기기용 대용량 차세대 4Mbyte FRAM 개발에 성공했고, 곧 양산체제에 들어갈 예정이다. 현재 상용화되고 있는 강유전체를 이용한 불휘발성 소자의 재료는 크게 두 가지로 구별된다. 하나는 미국의 Ramtron사를 중심으로 한 PZT 계열의 재료이고, 또 하나는 미국의 Symmetrix사를 중심으로 한 Bi 층상구조를 가지는 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 계열의 재료이다. 이 두 가지 재료는 각각 장단점을 가지고 있다. 먼저 PZT의 경우 공정온도가 약 650°C 로 상대적으로 낮고, 잔류분극이 큰 반면, 분극 반전을 반복할 경우 심각하게 도출되는 박막의 피로 현상과 환경적인 차원에서 납(Pb)을 함유하고 있다는 것이 심각한 단점이다. SBT의 경우는 금속(Pt) 전극을 사용하여 10^{12} 회 이상의 분극 반전을 거듭하여도 피로현상이 나타나지 않고 또한 이력곡선의 특정방향 선호(imprint) 현상이 없다는 것이 장점이다. 하지만 이 물질을 결정화 시키기 위해서는 800°C 이상의 열처리가 필요하다는 것이 문제점으로 지적되고 있다. BTO ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 박막은 열처리에 의한 (Bi_2O_3)²⁺ 층 사이의

Bi 이온의 휘발로 인한 층상 구조의 불안정성으로 피로 특성을 나타내며, 잔류 분극량이 작다는 단점을 가지고 있다. 최근 분극 피로가 적고, 비교적 낮은 공정온도 650°C 에서도 증착이 가능하며, SBT 박막보다 큰 잔류 분극값을 가지는 BTO의 Bi^{3+} 이온을 Lanthanides(La, Eu, Sm, Ce, Nd 등) 으로 치환하는 박막에 대한 연구가 전세계적으로 진행되고 있다. 본 논문은 이러한 층상구조를 가지는 강유전박막에 대해서 조사하고자 한다.

2. 본론

2.1 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 강유전체 특성

Bi를 기본으로 하는 층상구조의 강유전체가 1949년에 Aurivillius에 의해 처음으로 증명되었다. 그 후 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 와 같은 복합 산화물에서의 강유전성이 1959년에 Smolenskii등에 의해 보고 되었으며 50종류 이상의 관련 재료가 발견되었다. 이들 Bi-layered 강유전체는 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}(\text{M}_{n-1}\text{RnO}_3)_{n-1}$ 의 일반식을 갖는데 여기서 $\text{M} = \text{Ba, Pb, Sr, Bi, K, Na}$ 이고 $\text{R} = \text{Ti, Nb, Ta}$ 이고 $n = 2, 4, 5$ 이다. Subbarao는 이들의 기본적인 화합물과 그 고용체계의 유전적 성질을 상세히 보고하였으며 Newnham등은 결정구조의 해석과 bismuth 층상구조 강유전체의 자발분극에 관하여 고찰하였는데 그 결과 자발분극 PS는 대개 a, b축면내에 평행하며 이차원적으로 존재하고 n이 홀수인 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (n=3)의 경우에는 P_s의 c축 성분인 P_{sc}가 존재하지만 n이

표 1. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 특성.

Phase	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$		$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	
	II	I	II	I
State	F	P	F	P
Crystal System	Orthorhombic	Tetragonal	Monoclinic (pseudo orthorhombic)	Tetragonal
Lattice constant	$a = b = 5.512 \text{ \AA}, c = 25.00 \text{ \AA}$		$a = 5.411 \text{ \AA}, b = 5.448 \text{ \AA}, c = 32.84 \text{ \AA}$	
Dielectric constant	$\epsilon = 180$ (at RT, 100kHz)		$\epsilon_a = 120, \epsilon_b = 205, \epsilon_c = 140$ (at RT, 5MHz)	
Remanent polarization	$P_{sa} = 5.8 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$		$P_{sa} = 50 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $P_{sb} = 4.0 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$	
Coercive field	-		$E_{ca} = 9 \text{ MVm}^{-1}, E_{cc} = 1.2 \text{ MVm}^{-1}$	
Curie point	$T_c = 310^\circ\text{C}$		$T_c = 675^\circ\text{C}$	
Density	$\rho_0 = 7.5 \text{ g}/\text{cm}^3$		$\rho_0 = 6.1 \text{ g}/\text{cm}^3$	
Piezoelectric constant	$d_{33} = 2.3 \times 10^{-11} \text{ C}/\text{N}$		$d_{33} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ C}/\text{N}$	

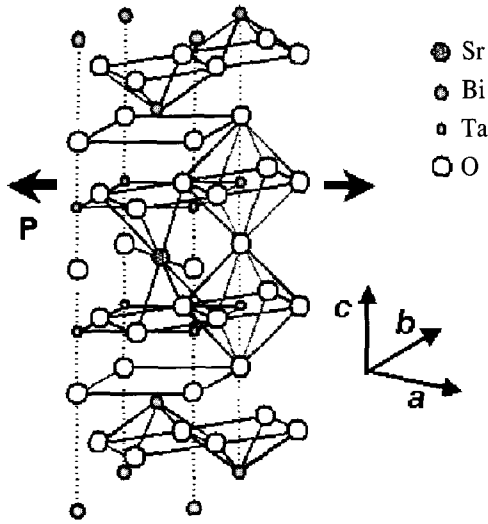


그림 1. 층상 SrBi₂Ta₂O₉ 강유전체의 구조.

짝수인 SrBi₂Ta₂O₉(n=2)의 경우 P₃의 c축 성분인 PS가 존재하지 않는다고 보고했다[3-4]. 이들 간의 물성 비교 데이터가 표 1에 주어졌다.

SrBi₂Ta₂O₉의 경우 일반식으로 (Bi₂O₃)²⁺(SrTa₂O₉)²⁻로 나타낼 수 있으며 구조가 그림 1에 보여진다.

이들의 기본적인 구조는 층들의 면이 tetragonal c축에 수직한 tetragonal이다. 이들 화합물은 pseudo-tetragonal symmetry를 갖는다. 즉, 구조는 pseudo-tetragonal c축을 따라 Bi₂O₃층들 사이에 조성 MRO₃가 n개의 pseudo-perovskite 단위의 적층으로 구성되며 TaO₆ octahedra로 구성된 페로브스카이트층의 존재는 이들 층의 (ab) plane을 따라 자발자화를 일어나게 한다. 자발자화는 또한 pseudo-perovskite층의 연속성이 Bi₂O₃층의 존재에 의해 방해되는 c축을 따라서도 일어나는 것으로 보고되는데 이것은 (Bi₂O₃)층이 이들 재료에서 강유전성을 일으키는 상호현상에 참여한다는 것이다. 그러나 이 재료에서 a축과 c축을 따라 일어나는 측정된 자발자화는 다르다. Bi층 강유전체를 갖는 평판 박막 커패시터의 경우 a축과 c축 배향된 박막에서 domain wall의 이동은 전계의 반전 동안 다르다. a축 배향 박막의 경우 pseudo-perovskite층은 기판에 수직하고 전계의 반전 동안 이동할 수 있는 90°(a-a)와 180° domain wall로 구성된다. 대조

적으로 c축 배향된 박막의 경우 pseudo-perovskite층은 기판에 평행하고 움직일 수 있는 180° domain wall 들로만 구성된다. 이들 domain wall은 c축에 평행하고 기판에 수직하다. SBT bulk의 상전이 온도는 연구자에 따라 310°C 혹은 335°C를 갖는 것으로 보고되며 유전상수는 100kHz에서 약 180을 갖는 것으로 보고되고 있다. 사실상 bismuth 층상 구조의 강유전체에 대한 보고는 1921년 처음 제안된 이후 1990년까지 위에 언급된 몇몇 보고를 제외하고는 전무하다. 이들이 90년대에 와서 주목받기 시작하게 된 동기는 FRAM 소자에의 가장 유망한 재료로서 간주되어온 PZT가 read-write cycle의 반복시 10⁷~10⁸ cycle후면 잔류분극이 현저히 감소하는 fatigue 문제점의 돌출에 기인한다고 볼 수 있다.

그림 2는 MOCVD법으로 증착된 SBT박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 보여준다. 540°C에서 증착된 SBT 박막은 (008) peak이 보이지 않고 (115)과 (200)의 배향성이 보인다. SBT박막은 c축으로 배향된 박막보다 a축 배향성을 보일수록 우수한 강유전 특성을 보이는 것으로 알려져 있다[5].

그림 3는 MOCVD법으로 증착된 SBT박막의 열처

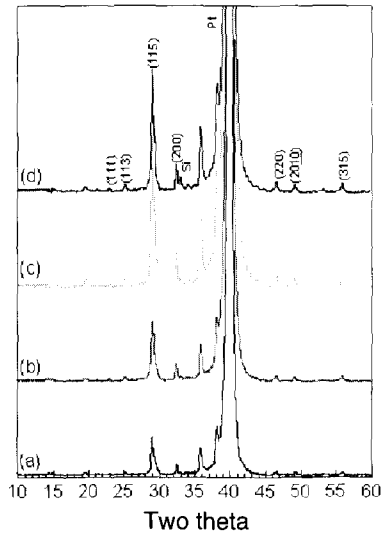


그림 2. 열처리 온도에 따른 MOCVD 방법으로 증착된 SBT박막의 XRD 회절패턴 (a) as-deposited at 540°C, (b) 650°C, (c) 700°C, and (d) 750°C.

리온도에 따른 SEM 표면 사진을 보여준다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 성장을 관찰할 수 있으며 700°C에서는 SBT가 (115)방향성을 보일 때 주로 보여지는 길쭉한 형상의 결정립 형상을 갖고 있다. 750°C에서 열처리후에는 약 200nm 크기의 거대한 결정립의 성장을 보이며 기공이 거의 존재하지 않은 매우 dense한 표면 형상을 보였다. 일반적으로 SBT박막의 강유전특성은 결정립의 크기에 매우 큰 의존성을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러므로 MOCVD-SBT박막은 강유전 특성의 향상에 매우 큰 영향을 줄 것으로 기대된다.

그림 4은 MOCVD법으로 증착된 SBT박막의 P-E hysteresis loop을 보여준다. 750°C에서 완전히 포화된 곡선을 보였으며 잔류 분극값이 5V의 인가전압에서 $6.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 우수한 강유전 특성을 보이고 있다. 이러한 특성은 MOCVD-SBT박막이 FRAM에 응용될 수 가능성을 보여주는 매우 우수한 결과이다.

그림 5는 MOCVD법으로 증착된 SBT박막의 5V bipolar square pulse하에서의 fatigue test 결과를 보여준다. 실제 device상에서는 switching polarization과 non-switching polarization의 값들에 의해 그 특성이 결정된다. 그러므로 switching polarization에 의한 값, 즉 P^*r 과 non-switching polarization에 의한 값, 즉 P^r

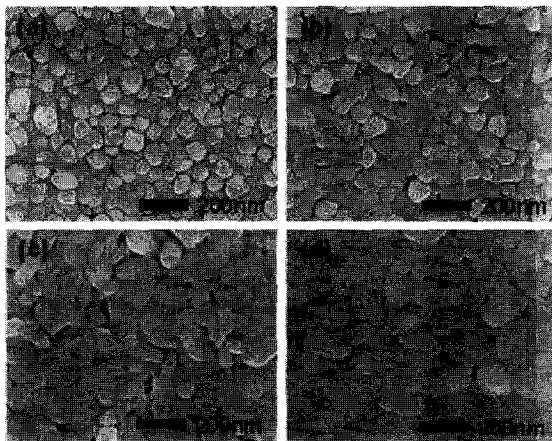


그림 3. 열처리 온도에 따른 MOCVD 방법으로 증착된 SBT박막의 SEM 표면 사진
(a)as-deposited at 540°C, (b)650°C,
(c)700°C and (d)750°C.

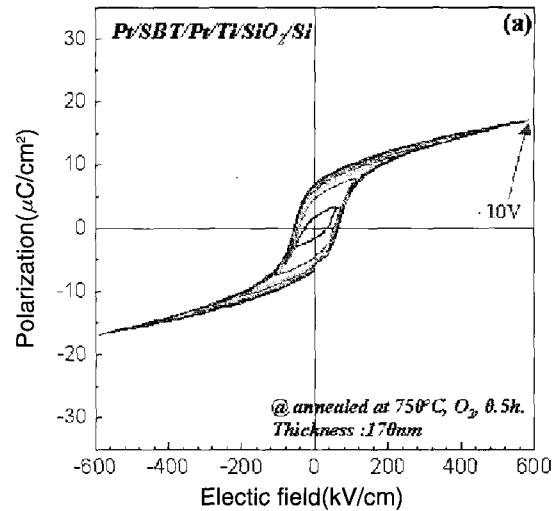


그림 4. MOCVD 방법으로 증착된 SBT박막의 다양한 인가전압에 따른 이력곡선.

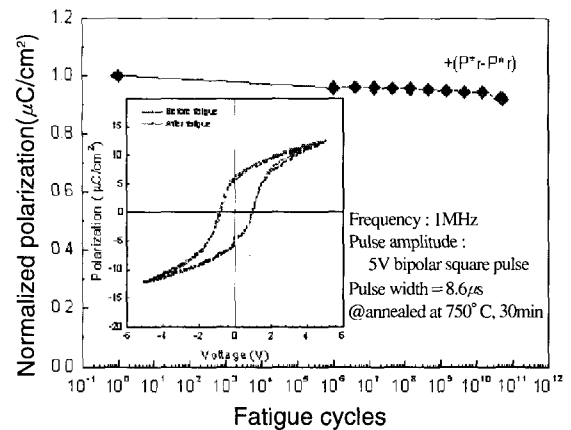


그림 5. MOCVD 방법으로 증착된 SBT박막의 피로특성.

의 차이가 실제 fatigue의 정도를 판별하는 factor가 된다. MOCVD법으로 증착된 SBT박막은 $P^*r - P^r$ 의 값이 1×10^{11} cycle까지 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 SBT박막에서 일반적으로 보여지는 특성으로 우수한 fatigue에 대한 저항성을 보인다.

2.2 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 강유전체 특성

SBT 박막은 높은 공정온도 (750~850°C)가 요구되

어 메모리 소자 제조기술에 적용하기에는 부적합한 단점을 가지고 있다. BTO 박막은 열처리에 의한 $(\text{Bi}, \text{O}_2)^+$ 층 사이의 Bi 이온의 휘발로 인한 층상 구조의 불안정성으로 피로 특성을 나타내며, 잔류 분극량이 작다는 단점을 가지고 있다. 최근 분극 피로가 적고, 비교적 낮은 공정온도(650°C)에서도 증착이 가능하며, SBT 박막 보다 큰 잔류 분극값을 가지는 BTO의 Bi^{3+} 이온을 La^{3+} 이온으로 치환하는 BLT ($\text{Bi}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 박막에 대한 연구가 조사되고 있다[6].

Park 등은 PLD법으로 BLT 박막을 형성하였으며, PZT 박막에서 나타났던 분극 피로 현상이 사라지고, 공정 온도도 SBT 박막보다 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 낮아졌으며 ($650\sim 700^\circ\text{C}$), 잔류 분극값도 큰 것으로 보고 되었다[7]. 그림 6은 BLT 구조를 나타내었다.

그림 7은 MOD 방법으로 Pt기판 위에 증착한 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다[8]. Bi-층상 페로브스카이트 구조는 550°C 이후에 나타났고, 온도가 증가함에 따라 결정성이 향상되었으며, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 회절 피크와 일치하는 결과를 통해 결정성장 상태를 확인하였다. 600°C 이상에서 얻어진 BLT 박막은 다결정 형태로 성장함을 알 수 있었다. XRD 회절패턴 분석으로부터 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 구조에 La의 치환은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 회절 피크와 일치하는 것을 관

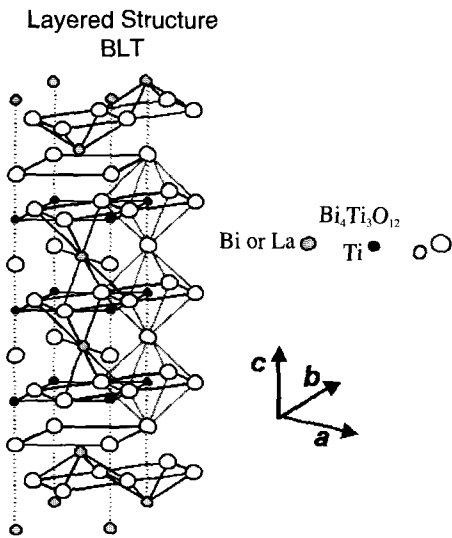


그림 6. 층상 BLT 강유전체의 구조.

찰하므로써 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 층상 페로브스카이트 구조에 아무런 영향을 미치지 않는 것을 알 수가 있었다. 이는 Bi^{3+} 이온과 La^{3+} 이온의 반경($r(\text{Bi}^{3+})=1.02\text{ \AA}$, $r(\text{La}^{3+})=1.06\text{ \AA}$)이 비슷하기 때문에 La 이온이 페로브스카이트 구조의 Bi 이온 자리에 쉽게 치환할 수 있는 것으로 사료된다[9].

그림 8은 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 SEM 미세 표면사진을 나타내고 있다. 막의 표면은 균열이 없는 균일한 rod-like 형태의 결정립을 관찰할 수 있으며, 그림 6의 XRD 결과와 같이 온도가 증가함에 따라 결정립이 성장하는 것을 관찰할 수 있다.

그림 9은 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 이력곡

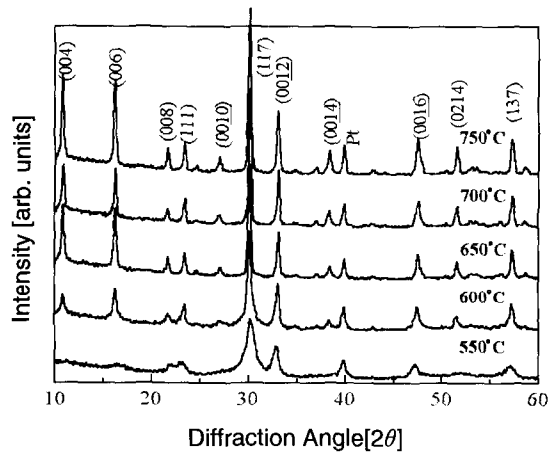


그림 7. 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 X선 회절 패턴.

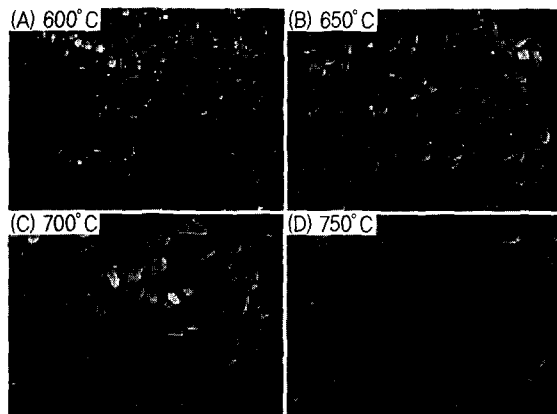


그림 8. 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 SEM 표면사진.

선을 나타낸 것이다. 이력곡선은 메모리 소자로의 응용 시, 가장 이상적인 모양은 가늘며 사각형 모양이다. 전반적으로 600°C 이상에서는 포화된 이력곡선을 얻을 수 있었으며, 600°C 이하에서는 XRD 회절 피크에서 관찰한 바와 같이, 결정성이 약하여 분극이 포화되지 않는 특성을 나타내었다. BLT 박막에 인가한 전압은 10V에서 측정하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 잔류분극은 증가하고, 항전계는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 대부분의 강유전체 박막의 강유전체 특성, 특히 잔류분극 및 항전계는 박막의 두께와 결정립의 크기에 의존한다고 알려져 왔다[10]. 따라서, 본 실험의 BLT 박막의 두께가 일정하므로 BLT 박막의 결정립의 크기로 설명할 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따른 결정립의 크기가 증가하여 결정립계(grain boundary)의 감소와 분역벽(domain wall)의 스위칭의 횟수가 증가하여 잔류분극이 증가하는 것으로 사료된다. 잔류분극 (2Pr) 값은 피로 특성이 없는 층상 페로브스카이트형인 SBT 박막(6~14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)[11,12] 보다 높은 값을 보였으며, 열처리 온도가 650°C인 BLT 박막의 잔류분극 (2Pr) 및 항전계(Ec)값은 각각 25.66 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 84.75kV/cm이었다.

그림 10은 BLT 박막의 피로 특성을 조사하기 위하여 BLT 박막에 $\pm 5\text{V}$ 의 펄스파를 3×10^9 회까지 인가하여 분극 값의 변화를 조사하였다. P-E 곡선은 5V 인가하여 피로 특성 측정 전후의 이력곡선을 나타내

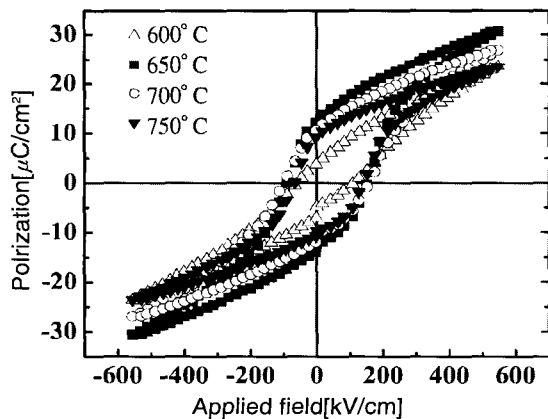


그림 9. 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 P-E 이력곡선.

었다. 3×10^9 회까지 인가한 후에도 피로특성을 나타내는 P-E곡선의 스프링화는 나타나지 않았다. 그림 10. (b)에서와 같이 10^9 회까지 분극을 스위칭 하여도 600°C에서 열처리한 BLT 박막을 제외하고, 분극 피로에 의한 분극량 감소 현상은 나타나지 않았다.

Bi는 박막 제조 과정에서 발생하는 결정화 열처리 시에 휘발하는 특성을 나타내어 Bi를 과잉 첨가해야 한다. 다음은 이러한 Bi의 과잉첨가에 따른 BLT 박막의 특성에 대해 알아보려고 한다.

그림 11은 Bi 첨가량에 따른 BLT 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. BLT의 XRD 회절패턴은 Bi, Ti, O₂의 표준 분말 회절 데이터를 이용하여 분석하였

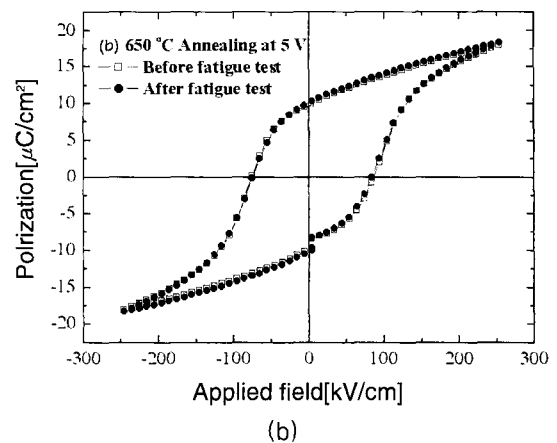
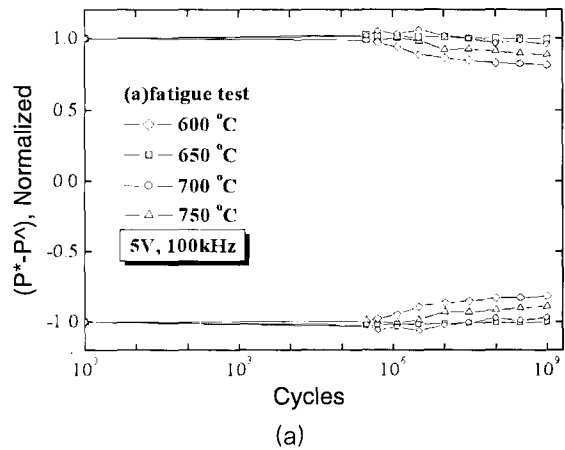


그림 10. (a) 열처리 온도에 따른 BLT 박막의 피로 특성 및 (b) 피로특성 전후의 P-E 이력곡선.

다. Bi 과잉 함량이 0%을 제외한 박막에서는 전형적인 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 나타내었고, Bi 과잉 함량이 0% 이상이 박막의 회절 패턴은 Bi₂Ti₂O₇ 회절 피크와 일치하는 결과를 통해 결정성장 상태를 확인하였다. Bi 과잉 함량이 10% 이상에서 얻어진 BLT 박막은 다결정 형태로 성장함을 알 수 있었다. 그러나 Bi 과잉 함량이 0%인 경우에는 Bi-층상 페로브스카이트 구조로의 전이가 일부 일어났지만, 완전하게는 일어나지 않았다. 이는 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 이루는 (Bi₂O)²⁺ 구조의 변화에 의해 발생하여 박막 형성 초기에 충분한 씨앗층 역할을 하지 못하여 나타나는 것으로 판단된다. Bi 과잉 함량이 10% 이상인 경우에는 XRD 회절패턴을 고찰하면 피크가 약간 증가하였다. 이는 박막 형성 초기에 충분한 씨앗층을 형성하여 Bi-층상 페로브스카이트상으로 상전이가 일어난 것으로 판단된다.

그림 12은 Bi 첨가량에 따른 BLT 박막의 AFM 표면 사진을 나타내었다. Bi 과잉 함량이 10%인 박막의 경우 150-200nm의 평균 결정립 크기를 가지는 균열이 없고 치밀한 미세구조를 나타내었으며, Bi 과잉 함량이 0%인 경우에는 그림 1 및 2에서 관찰하였듯이 Bi가 부족하여 결정립 성장이 억제된 거친 구조의 결정립 성장을 나타낸 것으로 사료된다. Bi 과잉 함량이 10% 이상인 경우 편흔 및 기공 등이 관찰

되어 박막 표면의 저하를 나타내는 것으로 관찰할 수 있다. 이와 같이 거친 결정립 및 기공들을 포함하고 있는 박막은 낮은 유전상수 및 잔류분극을 나타낼 것으로 예측할 수 있다.

그림 13은 Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 이력곡선을 나타낸 것이다. 이력곡선을 측정하기 위해 10V를 인가하여 측정하였다. Bi 과잉 함량이 10%인 BLT 박막의 경우 최대 잔류분극 값을 나타내었으며, Bi 과잉 함량이 10% 이하 및 이상에서는 잔류분극이 낮은 값을 나타내었다. 이는 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 이루는 (Bi₂O)²⁺ 구조의 변화를 주어 낮은 값을 나타낸 것으로 판단된다. Bi 과잉 함량이 증가함에 따라 잔류분극은 증가하고 Bi 과잉 함량이 10%에서 최대값을 나타내었고, Bi 과잉 함량이 10% 이상에서는 다시 감소하는 특성을 나타내었다. 항전계는 Bi 과잉 함량이 10%까지 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이며, 그 이상에서는 일정한 값을 나타내었다. 잔류분극(Pr) 값은 피로 특성이 없는 층상 페로브스카이트형인 SBT 박막(6~14μC/cm²) 보다 높은 값을 보였으며, Bi 과잉 함량이 10%인 BLT 박막의 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec)값은 각각 17.9μC/cm², 126kV/cm이었다.

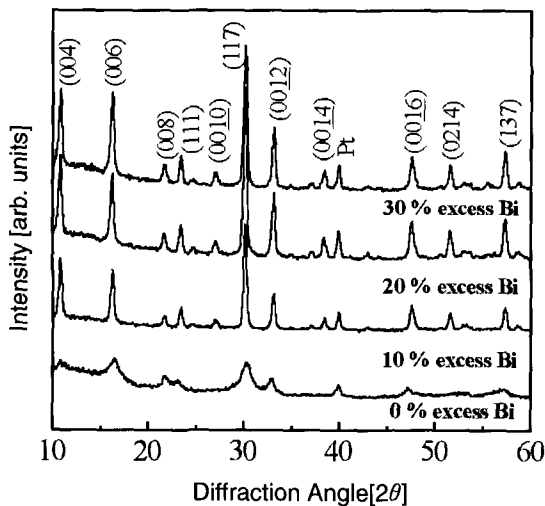


그림 11. Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 X선 회절 패턴.

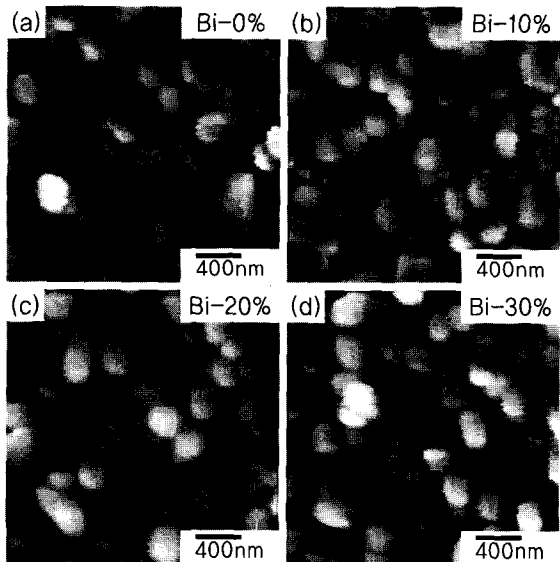


그림 12. Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 AFM 표면 사진.

그림 13은 Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 피로 특성은 BLT 박막에 $\pm 5V$, 펄스폭은 0.001ms의 펄스파를 3.5×10^6 회까지 인가하여 분극 값의 변화를 조사하였다. 그림 13에서와 같이 Bi 과잉 함량이 10%인 경우 3.5×10^6 회까지 분극을 스위칭 하여도 분극 피로에 의한 분극량 감소 현상은 나타나지 않았다. 그러나 Bi 과잉 함량이 증가함에 따라 분극 피로에 의한 분극량 감소 현상이 발생하였다. 이는 과잉 첨가에 따른 이차상 및 격자 결함에 의해 나타난 것으로

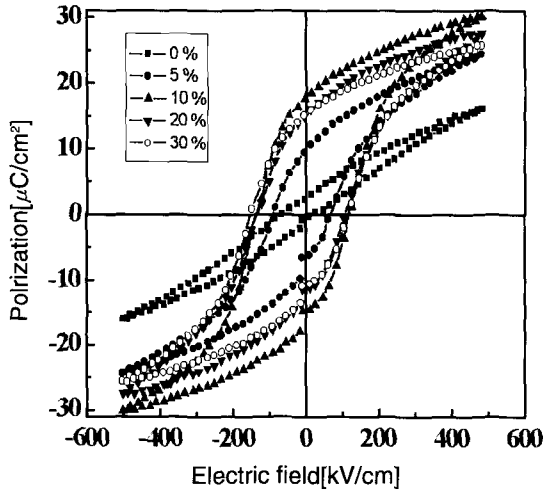


그림 13. Bi 과잉 함량에 따른 BLT 박막의 P-E 이력곡선.

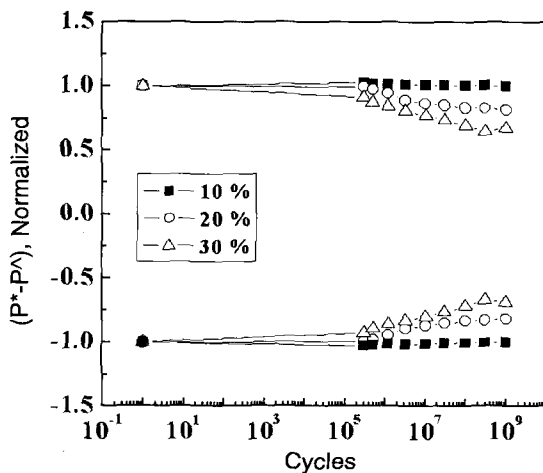


그림 13. Bi 과잉 함량에 BLT 박막의 피로특성.

로 판단된다.

표 2에서는 각 강유전 박막의 특성을 비교하였다. 실제 PZT가 SBT에 비해 높은 잔류분극값을 갖고 있으며 저온공정이 가능하다는 장점을 가지고 있지만 일반적인 Pt 전극 위에 제조할 경우 fatigue 특성이 현저하게 떨어진다. 그러므로 이를 개선하기 위해서는 복잡한 전극구조를 이용하여야만 한다. 또한 SBT는 PZT에 비해 낮은 항전계값을 보임으로써 저소비전력용 소자에서 유리한 위치를 차지할 것으로 보여진다. 이러한 이유로 현재 bismuth 층상 구조의 강유전체에 관한 연구가 미국과 일본을 중심으로 활발히 진행 중이다.

2.3 (BiO₂)Re₂Ti₃O₁₀(Re cations ; Eu, Pr, Nd, and Sm) 강유전체 특성

BLT박막은 잔류분극값이 PZT보다 낮은 값을 가지는 단점이 있다. 높은 잔류분극 값 및 분극 피로가 없는 박막을 제작하기 위하여 BTO 박막에 란탄계열(Sm, Eu, Ce 등)을 첨가하여 높은 잔류분극 값을 가지는 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. BTO 박막에 Eu를 첨가하였을 경우에 2Pr(60.99 $\mu C/cm^2$)은 Sm을 첨가하였을 경우에 2Pr(49 $\mu C/cm^2$) 또는 La를 첨가하였을 경우의 2Pr($\mu C/cm^2$) 보다 매우 높은 값을 갖는다고 보고 되었다[13]. 최근 Uong Cho 등이 발표한 BTO 박막에 Nd를 첨가한 경우 2Pr의 값이 (100 $\mu C/cm^2$)을 가지는 물질을 발표하였다[14].

그림 14은 sol-gel 법으로 제작한 BNdT 박막의 P-E 곡선 및 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 이때 Nd=0.85을 첨가하였다. 제작된 박막은 C축 배향성을 나타내었다. 2Pr의 값은 (100 $\mu C/cm^2$)을 나타내었다.

표 2. PZT, SBT, BTO 및 BLT 박막특성 비교.

	PZT	SBT	BTO	BLT
Process Temp.(°C)	600-700	750-800	650-700	650-700
Pr value($\mu C/cm^2$)	15-30	5-10	4-9	15-20
Coercive Field(kV/cm)	50-70	30-50	60-150	50-150
Fatigue property	Poor (Pt electrode)	Good (Pt electrode)	Poor (Pt electrode)	Good (Pt electrode)
Others	Easier Control for properties	Good property. Even 100nm		

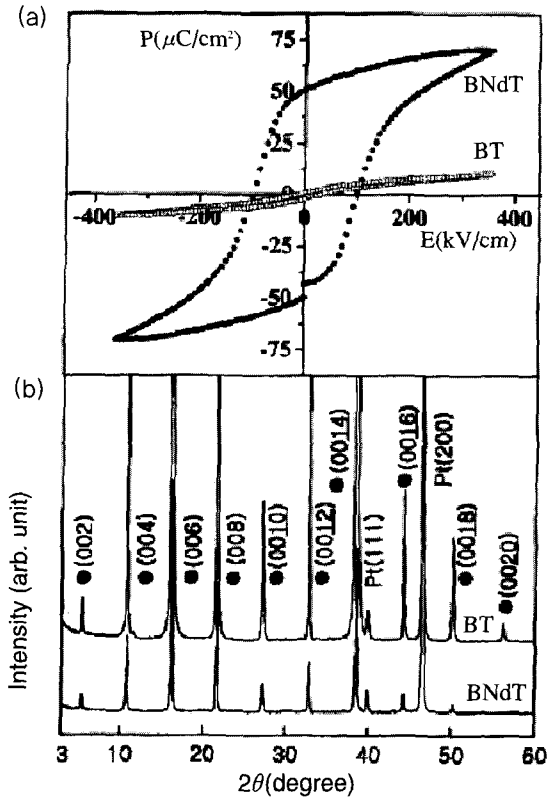


그림 14. bismuth titanate-based perovskites 박막의 P-E 이력곡선.
 (a) c-배향된 BT와 BNdT 박막의 P-E 이력곡선.
 (b) BT와 BNdT 박막의 X선 회절 패턴.

그림 15은 BNdT 박막의 피로 특성을 조사하기 위하여 BNdT 박막에 $\pm 3V$ 의 펄스파를 6×10^{10} 회까지 인가하여 분극 값의 변화를 조사하였다. P-E 곡선은 5V인가하여 피로 특성 측정 전후의 이력곡선을 나타내었다. 6×10^{10} 회까지 인가한 후에도 피로특성을 나타내는 P-E곡선의 스프링화는 나타나지 않았다.

3. 결론

강유전체를 반도체 소자에 응용하기 위해서는 낮은 결정화 온도의 달성, 환경적인 면의 고려, 표면과 계면 현상의 체계적인 이해, 피로와 노화현상의 개선, 소자 크기의 최소화, 나노에서 마이크로 초 크기의 과도전류의 응답에 대한 물리적 이해, 그리고 강

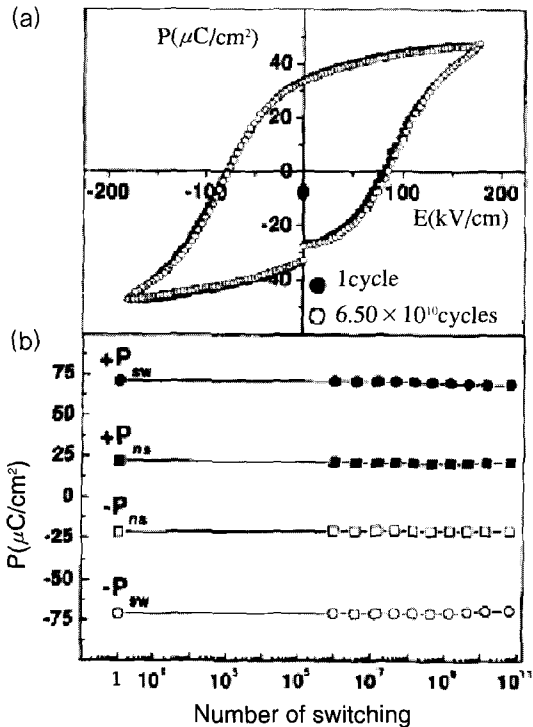


그림 15. (a) 피로특성 전후의 P-E 이력곡선.
 (b) BNdT 박막에 $\pm 3V$ 의 펄스파를 6×10^{10} 회 인가한 후에 피로특성.

유전체의 절연파괴 특성에 대한 정확한 이해가 요구된다. stack형 메모리 cell의 경우에는 하부전극 위에 강유전체가 형성될 때 step coverage를 확보하여야만 한다. 그러므로 고집적화된 FRAM의 개발에서는 반드시 step coverage특성이 우수한 MOCVD 공정의 도입은 필수적이다. 메모리 셀을 제작하기 위해서는 강유전체 capacitor의 형성공정이 최소한 $650^\circ C$ 이하의 온도에서 이루어져야 한다. 또한 FRAM의 고집적을 위해서는 이와 같이 강유전체 물질의 저온 공정과 MOCVD공정의 확립 및 메모리 동작을 위한 내구성, 최대 잔류분극을 갖는 물질의 개발이 우선시 되어야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

[1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric memories", Science, Vol. 246, p. 1400, 1989.

- [2] 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.
- [3] E. C. Subbarao, "Ferroelectricity in mixed bismuth oxides with layer-type structure," J. Chem. Phys., Vol. 34, p. 695, 1961.
- [4] R. E. Newnham, R. W. Wolfe, R. S. Horsey, F. A. Diaz-Colon, and M. I. Kay, "Crystal structure of (Sr, Ba) $\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$," Mat. Res. Bull., Vol. 8, p. 1183, 1973.
- [5] W. C. Shin, K. J. Choi, E. S. Choi, C. M. Park, and S. G. Yoon "Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited by liquid injection MOCVD using novel bimetallic alkoxide precursor" Integ. Ferroelect., Vol. 30, p. 27, 2000.
- [6] Di Wu, Aidong Li, and Tao Zhu, "Ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by chemical solution deposition", J. Appl. Phys., Vol. 88, p. 5941, 2001.
- [7] 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.
- [8] K. T. Kim, C. I. Kim, J. W. Kwon, and I. W. Shim, J. Korean Phys. Soc., Vol. 41, p. 1003, 2002.
- [9] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides", Acta Cryst, Vol. 25 (B25), p. 925, 1969.
- [10] C. A. Randall, N. Kim, J. P. Jucera, W. Cao, and T. R. Shrout, "Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase boundary lead zirconate titanate ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, p. 677, 1998.
- [11] T. Li, Y. Zhu, S. B. Desu, C. H. Peng, and M. Nagata, "Metalorganic chemical vapor deposition of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 68, p. 616, 1996.
- [12] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K. Ogi, "Preparation of Bi-based ferroelectric thin films by Sol-Gel method", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. 5096, 1995.
- [13] K. T. Kim, C. I. Kim, D. H. Kang, and I. W. Shim, "The effect of Eu substitution on the ferroelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by metal-organic decomposition", Thin Solid Films, Vol. 422, p. 230, 2002.
- [14] U. Chon, H. M. Jang, M. G. Kim, and C. H. Chang, "Layered perovskites with giant spontaneous polarizations for nonvolatile memories", Phys. Review Lett., Vol. 89, p. 087601, 2002.

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명 : 김 경 태

❖ 학 력

- 1997년 서남대 전자공학과 공학사
- 1999년 광운대 대학원 전자재료공학과 공학석사
- 2001년 - 현재 중앙대 대학원 전자전기공학부 박사과정

성명 : 김 창 일

❖ 학 력

- 1984년 중앙대 전기공학과 공학사
- 1987년 중앙대 대학원 전기공학과 공학석사
- 1993년 중앙대 대학원 전기공학과 공학박사

❖ 경 력

- 1995년 3월 - 1997년 9월 안양대 전기과 조교수
- 1997년 9월 - 현재 중앙대 전자전기공학부 부교수

성명 : 김 태 형

❖ 학 력

- 1985년 중앙대 전기공학과 공학사
- 1987년 중앙대 대학원 전기공학과 공학석사
- 1993년 중앙대 대학원 전기공학과 공학박사

❖ 경 력

- 1994년 - 현재 여주대학 전기과 교수